SÉRIE : B
N° D'ORDRE : 143
N° DE SÉRIE : 85

THESE

présentée

devant L'UNIVERSITE DE RENNES

U. E. R. STRUCTURE ET PROPRIETES DE LA MATIERE

pour obtenir

Le grade de DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Bernard PICOUAYS
Maître-assistant à l'Université de Rennes

Contribution à l'interprétation de l'influence de la substitution sur la réactivité en Chimie Organique. Étude théorique et expérimentale de propriétés physicochimiques de dérivés de l'acide bicyclo (2, 2, 2) octane carboxylique.

Soutenue le 5 mai 1972 devant la Commission d'Examen

M. D. PELTIER	Président
M. J. VENE M. H. H. JAFFE M. J. DESCHAMPS M. C. R. GUERILLOT	Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552708_0001

SÉRIE : B
N° D'ORDRE : 143
N° DE SÉRIE : 85

THESE

présentée

devant L'UNIVERSITE DE RENNES

U. E. R. STRUCTURE ET PROPRIETES DE LA MATIERE

pour obtenir

Le grade de DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Bernard PICOUAYS
Maître-assistant à l'Université de Rennes

Contribution à l'interprétation de l'influence de la substitution sur la réactivité en Chimie Organique. Étude théorique et expérimentale de propriétés physicochimiques de dérivés de l'acide bicyclo (2, 2, 2) octane carboxylique.

Soutenue le 5 mai 1972 devant la Commission d'Examen

M. D. PELTIER	Président
M. J. VENE M. H. H. JAFFE M. J. DESCHAMPS M. C. R. GUERILLOT	Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE RENNES

U.E.R. issues de la FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.
M. BOCLE J.

Professeurs Honoraires

M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. POISSON R,
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON-LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECQ A.

Mathématiques

Professeurs

Melle CHARPENTIER M.
M. GUERINDON J.
M. METIVIER M.
M. GIORGIUTTI I.
M. BRUNEL A.
M. TOUGERON J.C.

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. LEGOUPIL J.
M. HOUDEBINE J.
M. EUVRARD D.
M. LIEUTAUD M.
M. NEDELEC J.C.
M. VERJUS J.P.
M. TRILLING L.
M. KEANE M. (Professeur associé)
M. GILDELAMADRID (Prof. associé)

Physique

M. VACHER M.
M. VIGNERON L.
M. LE BOT J.
Mme ROBIN née SALOMOND
M. ROBIN S.
M. LE MONTAGNER S.
M. MEVEL J.Y.
M. MEINNEL J.
M. REGENSTREIF E.
M. BRUN P.
M. LE ROUX E.
M. DUBOST
M. GUIDINI
M. HAEUSLER C.
M. ARQUES P.Y.
M. DECAMPS E.
M. NUSIMOVICI M.A.

Chimie

M. VENE J.
M. LEVAS E.
M. PELTIER D.
M. PRIGENT J.
M. JOUAN P.
M. FOUCAUD A.
M. LANG J.
M, CARRIE R.
M. GUERILLOT C.
M. KERFANTO M.
M. DABARD R.
M. GRANDJEAN D.
M. LUCAS J.
M. DUVAL J.
M. TALLEC A.

Zoologie

M. RICHARD G.
M. MAILLET P.
M. BOISTEL J.
M. RAZET P.
M. FOLLIOT R.
M. ALLEGRET P.
M. MANIEY J.
M. JOLY J.
M. POSTEL (Professeur associé)
M. LEFEUVRE J.C.

Botanique

M. VILLERET S.
M. CLAUSTRES G.
Melle GOAS M.
Melle GOAS G.
Mme LEMOINE C.
M. TOUFFAIT

Géologie

M. COGNE J.
Melle DURAND S.
M. PHILIPPOT A.
M. BOILLOT G.
M. HAMEURT J.

Le Secrétaire Général de l'Université

M. BOURDIGUEL R.

A MON MAÎTRE

Monsieur le Professeur C.R. GUERILLOT

Hommage de ma profonde gratitude

A MA FEMME

A MES ENFANTS

Le sujet de cette thèse m'a été proposé par Monsieur C.R. GUERILLOT, Professeur à l'Université de Rennes. Il se situe dans le prolongement des recherches qu'il a entreprises dès 1956 sur l'influence de la substitution sur la réactivité. Les conseils et les encouragements qu'il m'a prodigués m'ont permis de mener à bien ce travail. Que mon Maître veuille bien trouver ici le témoignage de ma très profonde gratitude.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur le Professeur D. PELTIER, vice président de l'Université de Rennes, de l'honneur qu'il me fait en présidant la commission d'examen.

Monsieur le Professeur J. VENE, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, à l'occasion de mon Diplôme d'Etudes Supérieures m'a fait aimer la recherche scientifique ; je voudrais lui exprimer mes respectueux remerciements.

Monsieur H.H. JAFFE, Professeur à l'Université de Cincinnati (U.S.A.), a bien voulu accorder à ce travail l'appui de sa haute autorité. Je le prie d'agréer l'hommage de mon profond respect.

Monsieur J. DESCHAMPS, Professeur à l'Université de Pau a accepté de faire partie du jury. Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma déférente gratitude.

Qu'il me soit permis de remercier également Monsieur O. CHALVET, Maître de Recherches au C.N.R.S., pour ses nombreux conseils et sa bienveillante attention.

Que toute l'équipe du laboratoire, et en particulier R. LISSILLOUR qui ne m'a jamais ménagé son aide, trouve ici l'expression de ma profonde sympathie pour l'esprit de camaraderie dont elle a toujours fait preuve.

C'est à Madame JAEGER, qui a dactylographié le texte définitif, que je dois la présentation de cet ouvrage ; je l'en remercie bien sincèrement.

- *INTRODUCTION* -

Les relations d'énergie libre ont connu pendant les années 1950 une très grande vogue. Une abondante littérature leur a été consacrée. On se reportera utilement aux articles (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8). Il semble qu'à l'heure actuelle, on s'y intéresse un peu moins vivement. Ces relations ont pour objet l'étude de l'influence de la substitution dans une série donnée et pour des milieux bien définis. Employées dans ces limites, elles ont permis d'interpréter cette influence dans des milliers de cas différents.

Classiquement, la relation de TAFT-HAMMETT peut s'écrire sous la forme

$$\log k_X - \log k_H = \rho\sigma_X + \delta E_s \qquad 1$$

dans laquelle :

- k_H est une constante d'équilibre ou de vitesse se rapportant à une molécule RH ;
- k_X est la même constante pour la molécule substituée RX ;
- ρ et δ ne dépendent que de la nature de la réaction ou de l'équilibre, du milieu, de la température c'est-à-dire, en général, des paramètres externes au sens de EYRING ;
- σ_X ne dépend que de la nature du substituant et de sa position par rapport à la fonction. Il mesure les "effets électroniques" au sens de l'école anglaise ;
- E_s dépend lui aussi de la nature et de la position du substituant et mesure les "effets stériques".

Tout au long de la période qui s'étend entre l'article fondamental de L.P. HAMMETT en 1937 (1) et la monumentale mise au point de H.H.JAFFE en 1953 (4) il fut admis que la relation

$$\log k_X - \log k_H = \rho\sigma_X \qquad 2$$

ne s'appliquait que pour des systèmes conjugués et pour des positions différentes de la position ortho. On pensait alors que les "constantes" σ étaient uniques et l'effort du chercheur tendait à définir le domaine d'application de la relation empirique de HAMMETT et à préciser expérimentalement les valeurs numériques des constantes.

Il apparut , très rapidement, que certains substituants tels les groupements CN, NO_2, CO_2H ne satisfaisaient pas à cette condition d'unicité et voyaient leurs "constantes" varier selon la nature du groupement fonctionnel en cause.

Une seconde époque commence vers 1955 lorsque R.W. TAFT Jr. et H.C. BROWN abandonnent la notion d'unicité des constantes et tentent de mettre en évidence les fractions dues aux différents effets de l'école anglaise. Parallèlement R.W. TAFT Jr. cherche à introduire une relation d'énergie libre en série aliphatique. Il est alors conduit à formuler la relation 1 et à admettre pour chaque substituant un ensemble de 5 constantes : σ_m, σ_p, σ^*, σ_I, σ_R représentant respectivement les effets des substituants :

- en position méta en série aromatique : σ_m
- en position para en série aromatique : σ_p
- en série aliphatique pour le groupement XCH_2- : σ^*
- trouvant leur origine dans l'effet inductif : σ_I
- trouvant leur origine dans l'effet mésomère : σ_R

Il a été introduit, après les travaux de J.D. ROBERTS et W.T. MORELAND (9) une nouvelle constante : σ', représentant l'influence des substituants en série du bicyclo(2,2,2)octane.

Cette seconde période peut être caractérisée comme celle de la mise en évidence de la pluralité des "constantes" ainsi que d'une tentative empirique d'unification tendant à définir les σ non plus seulement en fonction de la nature et de la position des substituants mais encore en fonction de la nature du groupement fonctionnel et du squelette hydrocarboné.

Une troisième période commence avec un article de H.H. JAFFE (10) : celle de l'interprétation théorique et de la tentative d'évaluation des "constantes" σ. Les résultats numériques obtenus en particulier par F.J.L. SIXMA (11) et D. PETERS (12) sont souvent satisfaisants mais leur étude ne parvient pas à justifier l'analyse empirique de R.W. TAFT Jr..

Dans une série d'articles commencée en 1956, C.R. GUERILLOT (13), (14), (15), (16) a cherché une interprétation théorique de la relation de TAFT-HAMMETT elle-même. Faisant appel à des raisonnements de thermodynamique statistique et formulant *cinq conditions*, il a pu démontrer que les relations d'énergie libre devaient nécessairement revêtir la forme de TAFT-HAMMETT

en raison de la forme même des fonctions de partition et des relations représentant le passage de l'"état standard" -correspondant aux calculs théoriques- à l'"état réel" en solution.

Parmi ces conditions, deux jouaient un rôle particulièrement important car elles permettaient de délimiter les domaines d'application relatifs des relations de HAMMETT et de TAFT.

Après avoir montré que la variation d'énergie libre ΔF associée, soit à une réaction, soit à un équilibre, pouvait se mettre sous la forme

$$D_H^X\Delta F = (1 + K\Phi_{(T,D,\kappa...)})\, D_H^X\Delta H_e + D_H^X\Delta F_T + D_H^X\Delta F_V + D_H^X\Delta F_R \qquad 3$$

où

- D_H^X est la différence entre les valeurs obtenues pour le dérivé substitué (X) et pour le dérivé non substitué (H) ;

- ΔF_T, ΔF_V, ΔF_R représentent respectivement les variations d'énergie libre correspondant aux fonctions de partition de translation, de vibration et de rotation ;

- ΔH_e est la variation d'enthalpie d'origine électronique ;

- K est un coefficient qui dépend de la nature de la réaction et de la structure du squelette hydrocarboné ;

- Φ est une fonction des paramètres externes dépendant également de la nature de la réaction;

C.R. GUERILLOT a pu mettre en évidence que :

a) la quantité $D_H^X\Delta F_V$ s'annule dès lors qu'il n'y a pas inhibition ou couplage interne entre certains modes de vibration correspondant ou à la région du substituant ou à la région du groupement fonctionnel. Cette condition, que nous appellerons *condition I*, est, en général, vérifiée lorsque le substituant et le groupement fonctionnel sont suffisamment éloignés (exclusion des positions ortho en série aromatique et α en série aliphatique) ;

b) la somme $D_H^X\Delta F_R + D_H^X\Delta F_T$ s'annule dans l'un des deux cas suivants :

- celui où tous les noyaux où tous les centres de gravité sont coplanaires ;

- celui où les centres de gravité du substituant du squelette hydrocarboné, du groupement fonctionnel sont colinéaires.

Ceci représente la *condition II*.

Ces résultats permettent d'étudier plus particulièrement les trois cas suivants :

1°/ Lorsque *ces deux conditions I et II sont satisfaites*, la relation 3 se réduit à

$$D_H^X\Delta F = (1 + K\,\Phi_{(T,D,\kappa...)})\, D_H^X\Delta H_e \qquad 4$$

et conduit à la relation de L.P. HAMMETT :

$$\log k_X - \log k_H = \rho\sigma$$

avec $\rho = \dfrac{1}{2{,}303\ RTu}\,(1 + K\,\Phi_{(T,D,\kappa...)})$

$\sigma = -\,u\, D_H^X\Delta H_e$ u étant un facteur de proportionnalité

2°/ Lorsque *la condition I est vérifiée, II ne l'étant pas*, l'expression 3 conduit à la relation de R.W. TAFT :

$$\log k_X - \log k_H = -\frac{1}{2{,}303\ RT}\,(1 + K\,\Phi_{(T,D,\kappa...)})\, D_H^X\Delta H_e + \ldots.$$

$$\ldots. \quad \frac{1}{2{,}303\ R}\,(D_H^X\Delta S_T + D_H^X\Delta S_R) \qquad 5$$

avec $\delta = \dfrac{1}{2{,}303\ Rv}$

$E_s = v\,(D_H^X\Delta S_T + D_H^X\Delta S_R)$

v est un facteur de proportionnalité.

3°/ Dans le cas où *la première condition n'est pas vérifiée, la seconde l'étant*, il vient un autre aspect de la relation de R.W. TAFT :

$$\log k_X - \log k_H = -\frac{1}{2{,}303\ RT}\,(1 + K\,\Phi_{(T,D,\kappa...)})\, D_H^X\Delta H_e - \frac{1}{2{,}303\ RT}\, D_H^X\Delta H_v$$

$$+ \frac{1}{2{,}303\ R}\, D_H^X\Delta S_v \qquad 6$$

avec $\delta = \frac{1}{2,303\ RTv}$

$$E_s = v\ D_H{}^X\Delta H_v$$

Il convient de remarquer que l'ensemble de cette interprétation conduit à deux conclusions particulièrement intéressantes en ce qui concerne la grandeur δE_s.

En effet, il apparaît que δE_s

- n'est jamais fonction des paramètres externes autres que la température ;

- ne dépend de cette température que si la *condition I* n'est pas vérifiée.

Le raisonnement théorique ci-dessus était dès 1960 bien confirmé par l'expérience puisque les relations de HAMMETT et de TAFT étaient convenablement vérifiées par de nombreuses réactions ou équilibres pour les positions méta et para en série aromatique.

En 1953, J.D. ROBERTS et W.T. MORELAND (9) ont montré que les forces des acides bicyclo(2,2,2)octane carboxyliques substitués en position-4, et l'hydrolyse alcaline de leurs esters vérifiaient une relation analogue à la relation de HAMMETT.

Nous remarquerons que ces résultats correspondent à une vérification de la *condition II (colinéarité des centres de gravité)* énoncée par C.R. GUERILLOT.

Il reste donc à vérifier :

- d'une part, que la constante σ' exprimée par $D_H{}^X\Delta H_e$ varie avec la nature du groupement fonctionnel puisqu'il s'agit, dans le cas d'une réaction, de l'enthalpie d'activation dans l'état standard. Elle devrait donc être calculable par les moyens de la Chimie Théorique ;

- d'autre part, que la *non colinéarité des centres de gravité* conduit à des constantes de TAFT, δE_s, calculables à partir de la géométrie moléculaire . C'est ce que nous avons entrepris.

En effet, si les dérivés 4-substitués de l'acide bicyclo (2,2,2)octane carboxylique vérifient la *condition II*, il est possible, par

une modification du squelette hydrocarboné, d'obtenir dans cette série bicyclique, des composés ne satisfaisant plus à cette *condition de colinéarité*, tout en continuant de vérifier la *condition portant sur les modes de vibration*. Nous avons vu que, dans ce cas, la constante de TAFT doit s'exprimer, par :

$$\delta E_s = \frac{1}{2{,}303\ R} \left(D_H{}^X \Delta S_T + D_H{}^X \Delta S_R \right) \qquad 7$$

Notre choix s'est fixé sur les dérivés de l'acide dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylique et de l'acide di(éthylènedioxy)-2,5 bicyclo (2,2,2)octane carboxylique (figures 1 et 2 page 84).

Les essais de détermination par le calcul des constantes σ' permettent d'obtenir, à l'aide d'une méthode "naïve" d'évaluation des fonctions d'onde moléculaire, les diagrammes de charges électroniques pour les différents atomes de nos molécules.

De plus, nous verrons que la connaissance du facteur $D_H{}^X \Delta S_R$, entrant dans le terme δE_s de la relation de TAFT implique la détermination de la géométrie des molécules. De ce fait, les moments dipolaires théoriques sont facilement calculables. Il nous a semblé évident qu'il était intéressant de mesurer, en plus des forces acides, les moments dipolaires des molécules étudiées.

Nous exposerons successivement :

I.- Préparation des acides dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2) octane carboxyliques substitués en position-4 et des esters éthyliques correspondants.

II.- Préparation des acides di(éthylènedioxo)-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxyliques substitués en position-4 et des esters éthyliques correspondants.

III.- Mesure des constantes d'ionisation des différents acides obtenus.

IV.- Détermination des moments dipolaires des acides et des esters des deux séries étudiées.

V.- Interprétation théorique.

NOTE LIMINAIRE

La numérotation des atomes des molécules étudiées est indiquée dans les schémas page 84.

Pour plus de commodité, nous avons employé, dans certains tableaux de résultats, les abrévations suivantes :

- B D : noyau dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane
- B C : noyau di(éthylènedioxy)-2,5 bicyclo(2,2,2)octane
- A : groupement $-CO_2H$
- A^- : groupement $-CO_2^-$
- E : groupement $-CO_2C_2H_5$

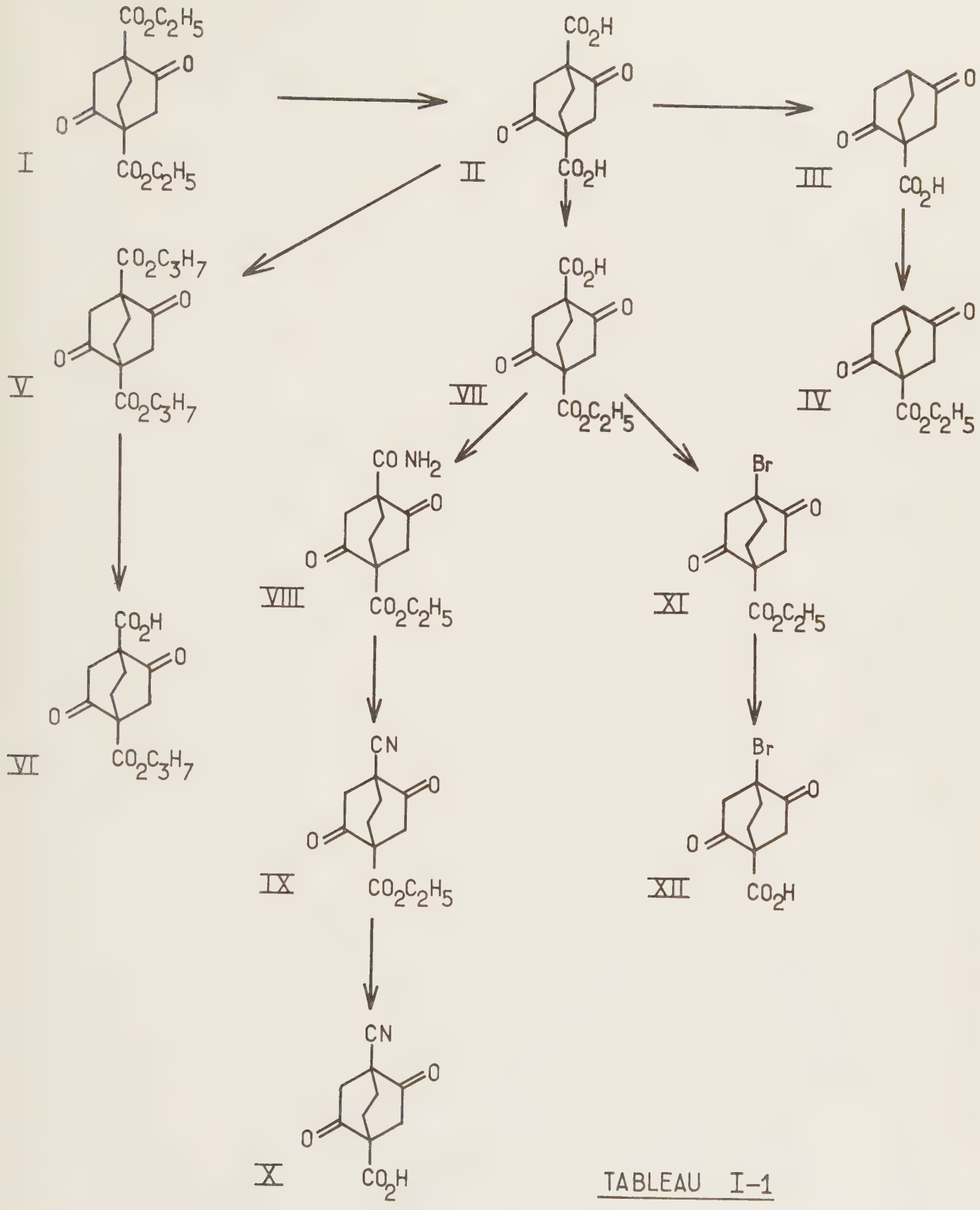

I
II
III
IV
V
VI
VII
VIII
IX
X
XI
XII
$CO_2C_2H_5$
CO_2H
$CO_2C_3H_7$
$CONH_2$
CN
Br
O

TABLEAU I-1

- *CHAPITRE PREMIER* -

I.- PREPARATION DES ACIDES DIOXO-2,5 BICYCLO(2,2,2)OCTANE CARBOXYLIQUES SUBSTITUES EN POSITION 4 ET DES ESTERS ETHYLIQUES CORRESPONDANTS.

I.-1 Exposé général

La préparation de ces produits a toujours été effectuée suivant des méthodes classiques exposées en détail plus loin. Le tableau I-1 résume cette série de synthèses.

Préparation de l'acide (éthoxycarbonyl)-4 dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylique

La préparation de l'acide (éthoxycarbonyl)-4 dioxo-2,5 bicyclo (2,2,2)octane carboxylique (VII), point de départ de toute une partie de nos synthèses, est assez délicate. *A priori*, quatre voies possibles s'offraient à nous :

a) saponification partielle du diester

Le noyau dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane, est très fragile en milieu basique en raison de la présence des fonctions cétone ; il est donc impossible de saponifier la fonction ester par une base forte (soude-potasse). Plusieurs méthodes de saponification plus douces ont été essayées, mais elles n'ont pas donné de bons résultats.

En effet, le chauffage du diester (I) :

- avec la quantité stoechiométrique de carbonate acide de sodium conduit à un mélange de diester (I) et de diacide (II) ;

- avec une solution de soude normale dans un mélange eau-acétone à 50 % conduit aux deux mêmes produits (I) et (II) ;

- avec une solution diluée de carbonate de sodium permet d'obtenir l'acide ester (VII) avec un rendement très faible : 6 % environ mais il n'a pas été possible de récupérer de produit de départ.

b) hydrolyse acide partielle du diester

La méthode de M.A. MITS, A.E. AXELROD, K. HOFMANN (18) (dissolution de l'ester dans l'acide acétique glacial puis addition goutte à goutte

de la quantité stoechiométrique d'acide chlorhydrique fumant) ne donne aucun résultat.

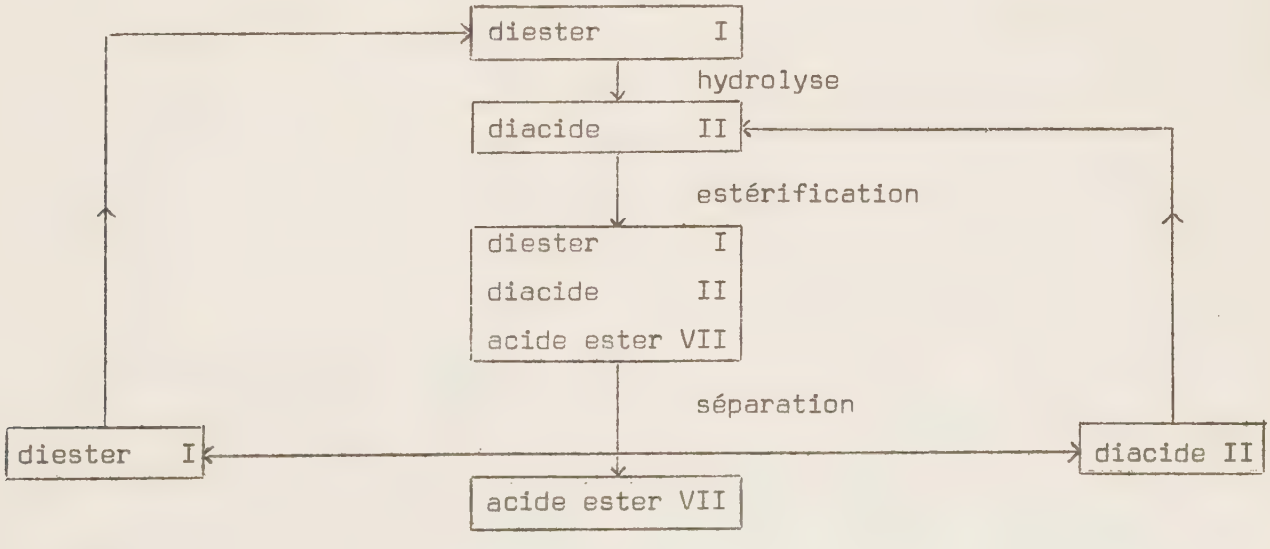
c) méthode de E. FOURNEAU, S. SABETAY (19)

Cette méthode (chauffage à reflux d'un mélange équimoléculaire de diester (I) et de diacide (II)) ne produit aucune évolution du mélange après 7 heures de réaction.

d) estérification partielle

Cette technique a été finalement choisie bien que son rendement en acide ester ne soit que de 11 %, car les sous-produits de la réaction : diester (I) et diacide (II), sont alors récupérables.

Nous avons tenté d'améliorer ce rendement par la méthode de C. CONTZEN-CROWET (20) : élimination azéotropique de l'eau formée par chauffage d'un mélange de diacide, d'alcool absolu et de tétrachlorure de carbone. Le rendement de cette réaction n'a pas été satisfaisant. CONTZEN-CROWET avait remarqué que les rendements étaient améliorés par une élévation de température du mélange réactionnel. L'emploi du propanol-1 à la place de l'éthanol nous a permis de préparer le dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane dicarboxylate de propyle -1,4 (V) et l'acide dioxo-2,5 (propoxycarbonyl)-4 bicyclo(2,2,2)octane carboxylique (VI) mais,les rendements restant faibles,nous n'avons pas retenu cette solution. Les synthèses à effectuer nécessitant de grandes quantités d'acide ester (VII), le schéma suivant indique le cycle employé pour préparer ce produit :



Préparation des autres dérivés

Le dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane dicarboxylate d'éthyle-1,4 (I) est préparé selon la méthode de J.D. ROBERTS et collaborateurs (17). L'hydrolyse de ce diester en présence d'acide sulfurique à 30 % permet d'obtenir le diacide (II) qui, partiellement décarboxylé par chauffage sous vide, conduit à l'acide dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylique (III), dont l'estérification donne le dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylate d'éthyle (IV).

En faisant réagir successivement la triéthylamine, le chloroformiate d'éthyle et l'ammoniac sec sur l'acide ester (VII), nous obtenons avec un excellent rendement le carbamoyl-4 dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylate d'éthyle (VIII) dont la déshydratation par l'oxychlorure de phosphore conduit à l'ester cyané (IX). L'hydrolyse chlorhydrique de cet ester permet d'isoler l'acide cyano-4 dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylique (X).

Le bromo-4 dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylate d'éthyle (XI) peut être obtenu :

a) soit par action du brome sur le sel d'argent de l'acide ester (VII) (rendement 53 %) ;

b) soit par action du brome en présence d'oxyde mercurique sur l'acide ester (VII) (rendement 36 %).

Cet ester bromé est hydrolysé en l'acide correspondant (XII) par action à chaud de l'acide bromhydrique à 48 %.

La présence des fonctions cétone ne permettant pas des essais en milieu alcalin, il n'a pas été possible de préparer l'acide amino-4 dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylique. Nous en avons, cependant, tenté la préparation à partir du (N-éthoxycarbonyl) amino-4 di(éthylènedioxy)-2,5 bicyclo (2,2,2)octane carboxylate d'éthyle (XVII), tableau II, par action de l'acide chlorhydrique ; mais les résultats n'ont pas été concluants, car nous n'avons pu isoler de produit défini.

I.-2 Partie expérimentale

I.-2-1 Dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane dicarboxylate d'éthyle-1,4(I)

Ce produit a été préparé avec un rendement de 28 % selon la méthode décrite par J.D. ROBERTS (17) : autocondensation (type CLAISEN) du succinate d'éthyle puis action du dibromo-1,2 éthane sur le composé obtenu.

F (alcool) = 113° . (Litt.(17) F = 112°).

I.-2-2 Acide dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane dicarboxylique-1,4(II)

L'hydrolyse du diester précédent par l'acide sulfurique à 30 % conduit, comme l'indique P.C. GUHA (21), au diacide avec un rendement de 94 % F = 286° (Litt.(21) F = 286°).

I.-2-3 Acide dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylique (III)

Il est obtenu avec un rendement de 50 % en chauffant sous vide à 300-330° le diacide (II). F (H_2O) = 216° (Litt.(21) F = 216° - 217°).

Les tentatives de décarboxylation par le cuivre en présence de quinoléine (22) se sont soldées par des échecs.

I.-2-4 Dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylate d'éthyle (IV)

Un mélange de 8 g d'acide (III), 100 cm3 d'éthanol, 1 cm3 d'acide sulfurique concentré est chauffé à reflux pendant 8 heures. Après refroidissement, on verse dans l'eau, extrait par l'éther, sèche sur Na_2SO_4, puis distille l'éther. Le produit blanc obtenu est recristallisé dans l'alcool à 95°. F = 78° ; rendement : 90 %.

Analyse $C_{11}H_{14}O_4$						
	Calc. %	C	62,86	H	6,66	O	30,48
	Tr.		62,88		6,91		30,67

I.-2-5 Acide (éthoxycarbonyl)-4 dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylique (VII)

Un mélange de 113 g de diacide (II), 69 g d'éthanol et 18 g d'acide sulfurique concentré est chauffé à reflux pendant 6 heures. Après refroidissement, on verse dans 2 litres d'eau environ ; le diester (I) formé précipite. La solution aqueuse est concentrée jusqu'à 500 cm3 environ et le précipité formé est repris par une solution de carbonate de sodium afin d'en éliminer les dernières traces de diester.

Par acidification de la solution basique, les deux acides (II) et (VII) précipitent. L'acide ester (VII) est extrait du mélange par dissolution dans le chloroforme bouillant.

Poids des produits obtenus :

diester	(I) :	91 g
diacide	(II) :	23 g
acide ester	(VII) :	14 g

L'acide ester (VII) est recristallisé dans un mélange hydroalcoolique à 50 % F = 165° Rendement : 11 %.

P.M. par alcalimétrie : trouvé 255, calculé 254.

Analyse $C_{12} H_{14} O_6$

Calc. %	C	56,89	H	5,51	O	37,79
Tr.		56,38		5,64		37,81

Les quantités de diester (I) et de diacide (II) obtenues correspondent à 84 % de la quantité de produit de départ employée.

Remarque : Lors des essais d'amélioration de rendement effectués en adoptant la méthode de CONTZEN-CROWET, nous avons isolé le dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2) octane dicarboxylate de propyle-1,4 (V) (F = 110°) et l'acide dioxo-2,5 (propoxycarbonyl)-4 bicyclo(2,2,2)octane carboxylique (VI) (F = 163°).

I.-2-6 Carbamoyl-4 dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylate d'éthyle (VIII)

Le meilleur procédé pour passer de l'acide ester (VII) à l'amide ester (VIII) semble être celui de T. WIELAND, A. BOISSONNAS (23).

A une solution, refroidie dans le mélange glace-sel, de 8 g d'acide ester (VII) dans 100 cm3 de chloroforme, on ajoute 3 g de triéthylamine, puis, sous forte agitation, 3,20 g de chloroformiate d'éthyle.

On agite quelques minutes avant de faire passer, pendant 15 minutes, un courant d'ammoniac sec. On termine la réaction par agitation pendant 1 heure à la température ambiante. On laisse reposer une nuit et on filtre le chlorhydrate de triéthylamine formé. Le filtrat chloroformique lavé successivement à l'eau, à l'acide chlorhydrique normal, au carbonate de sodium puis de nouveau à l'eau, est séché sur sulfate de sodium, puis évaporé. Le résidu jaune obtenu est recristallisé dans un mélange hydroalcoolique. F = 136°.

Après la fusion, le liquide prend en masse et l'on observe un nouveau point de fusion à 145°. Ce phénomène nous a conduit à penser à la formation possible d'un hydrate. Ceci a été confirmé successivement par une analyse élémentaire et par une étude à la thermobalance.

Analyse $C_{12} H_{15} O_5 N, \frac{1}{2} H_2O$

Calc. %	C	54,96	H	6,10	O	33,58	N	5,34
Tr.		54,95		5,97		33,76		5,78

Le produit brut de la réaction, recristallisé dans l'alcool absolu, fournit 7 g de composé blanc fondant à 145°. Rdt : 87 %.

Analyse $C_{12} H_{15} O_5 N$

Calc. %	C	56,92	H	5,93	O	31,62	N	5,53
Tr.		56,69		6,16		32,16		5,63

I.-2-7 Cyano-4 dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylate d'éthyle (IX)

A une solution de 4 g d'amide ester (VIII) dans 120 cm3 de dichloro-1,2 éthane, on ajoute 8 cm3 d'oxychlorure de phosphore. On chauffe au bain-marie pendant 20 minutes puis on évapore sous vide l'excès d'oxychlorure de phosphore et le dichloro-1,2 éthane. Le produit blanc-jaune obtenu est lavé au carbonate de sodium puis à l'eau avant recristallisation dans l'alcool absolu.

On recueille 2,88 g de produit blanc fondant à 165° (rendement 78 %).

Analyse $C_{12} H_{13} O_4 N$

Calc. %	C	61,27	H	5,53	O	27,23	N	5,96
Tr.		61,28		5,78		27,48		5,99

I.-2-8 Acide cyano-4 dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylique(X)

A une solution de 6,7 g d'ester cyané (IX) dans le minimum de mélange hydroalcoolique à 50 %, on ajoute 50 cm3 d'acide chlorhydrique concentré et on chauffe 4 heures à reflux. On laisse refroidir avant de verser le mélange réactionnel dans un excès d'eau. L'ester de départ non transformé (2,45 g) précipite.

On extrait la solution aqueuse à l'éther. La solution éthérée est agitée avec une solution de carbonate de sodium. Après élimination de l'éther, on obtient encore 0,7 g d'ester cyané. Par acidification de la solution de carbonate, on obtient un précipité blanc que l'on recristallise dans un mélange hydroalcoolique à 50 % F = 254°. Rendement pratiquement quantitatif.

P.M. par alcalimétrie : trouvé 206,6 - calculé 207.

Analyse $C_{10} H_9 O_4 N$

Calc. %	C	57,97	H	4,35	O	30,92	N	6,76
Tr.		57,70		4,50		31,07		6,55

I.-2-9 Bromo-4 dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylate d'éthyle (XI)

A partir de l'acide ester, nous avons préparé l'ester bromé (XI) par deux voies différentes.

I.-2-9-1 Action du brome sur le sel d'argent de l'acide ester (VII)

On dissout 10 g d'acide ester (VII) dans de l'ammoniaque à 30 % puis chasse l'excès de NH_3 avant d'ajouter 6,70 g de nitrate d'argent. Le précipité blanc de sel d'argent qui se forme aussitôt est filtré puis séché soigneusement à l'étuve. Rendement : 11,6 g (82 %).

La suspension de ce sel d'argent dans du tétrachlorure de carbone anhydre est additionnée de 5,1 g de brome fraîchement distillé sur P_2O_5, le mélange est ensuite chauffé à 40°. On filtre le bromure d'argent et distille le CCl_4. L'huile brune résiduelle est reprise par de l'alcool absolu. De la solution alcoolique précipite un solide blanc (6,01 g) F = 79°.

Rendement - 64 % par rapport au sel d'argent
- 53 % par rapport à l'acide ester de départ (VII)

Analyse $C_{11}H_{13}O_4Br$

Calc. %	C	45,67	H	4,50	O	22,14	Br 27,68
Tr.		45,36		4,70		22,21	27,69

I.-2-9-2 Action du brome sur l'acide ester (VII) en présence d'oxyde mercurique rouge (24)

Dans un erlenmeyer muni d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome, on place 5 g d'acide ester (VII), 5 g d'oxyde mercurique rouge et 150 cm3 de dibromo-1,2 éthane. On chauffe le mélange à 80° et, sous bonne agitation, on verse une solution de 3,3 g de brome dans 50 cm3 de dibromo-1,2 éthane. Le chauffage est poursuivi deux heures après la fin de l'addition. On filtre puis élimine l'excès de solvant. L'huile résiduelle est traitée comme ci-dessus. Rendement : 2 g soit 36 % d'un produit identique au précédent (analyse élémentaire, point de fusion de mélange).

Pour la suite de notre travail nous adopterons la première méthode (action du brome sur le sel d'argent) bien qu'elle soit plus longue à mettre en oeuvre.

I.-2-10 Acide bromo-4 dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylique (XII)

1 g de l'ester bromé (XI) est chauffé à reflux pendant 2 h 30 mn avec 25 cm3 d'acide bromhydrique à 48 %. Après dilution, on extrait à l'éther puis traite par une solution de carbonate de sodium. On décante, acidifie la solution de carbonate de sodium et extrait à l'éther l'acide formé ; on obtient par évaporation de l'éther un produit blanc que l'on recristallise dans un mélange hydroalcoolique. Rendement : 0,66 g (73 %).
F (instantanée = 256°). Le produit se sublime à 230°.

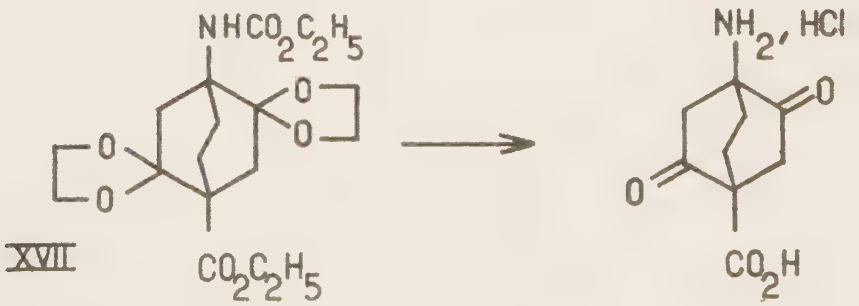
Analyse $C_9 H_9 O_4 Br$

Calc. %	C	41,38	H	3,45	O	24,52	Br	30,65
Tr.		41,84		3,54		24,81		30,23

I.-2-11 Essai d'obtention de l'acide amino-4 dioxo-2,5 bicyclo (2,2,2)octane carboxylique

En général, l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur un uréthane permet de préparer l'amine correspondante dans de bonnes conditions.

Nous avons tenté de préparer le chlorhydrate de l'acide amino-4 dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylique par action de HCl sur le (N-éthoxycarbonyl)amino-4 di(éthylènedioxy)-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylate d'éthyle (XVII) suivant la réaction :



XVII

Remarque : la préparation du produit XVII est décrite page 20.

Malheureusement, les essais effectués ne nous ont pas donné de bons résultats. Il n'a pas été possible d'extraire un composé pur.

L'examen du spectre infrarouge du produit obtenu (en suspension dans le nujol) fait apparaître l'existence de bandes d'absorption qui semblent correspondre aux fonctions chlorhydrate d'amine (2000 cm^{-1}), cétone (1709 et 1739 cm^{-1}), OH acide (large bande de 2778 à 3030 cm^{-1}) et acide (940 cm^{-1}) mais l'analyse élémentaire ne correspond absolument pas à ce qui est attendu.

Par exemple, pour la formule brute théorique $C_9H_{12}O_4NCl$ à laquelle correspondent les pourcentages suivants :

	C	46,25	H	5,14	N	5,99	Cl	27,40	O	15,20
nous avons trouvé respectivement		35,58		5,97		9,51		26,27		21,72

Nous n'avons pas poursuivi plus avant les essais de préparation de cet amino acide.

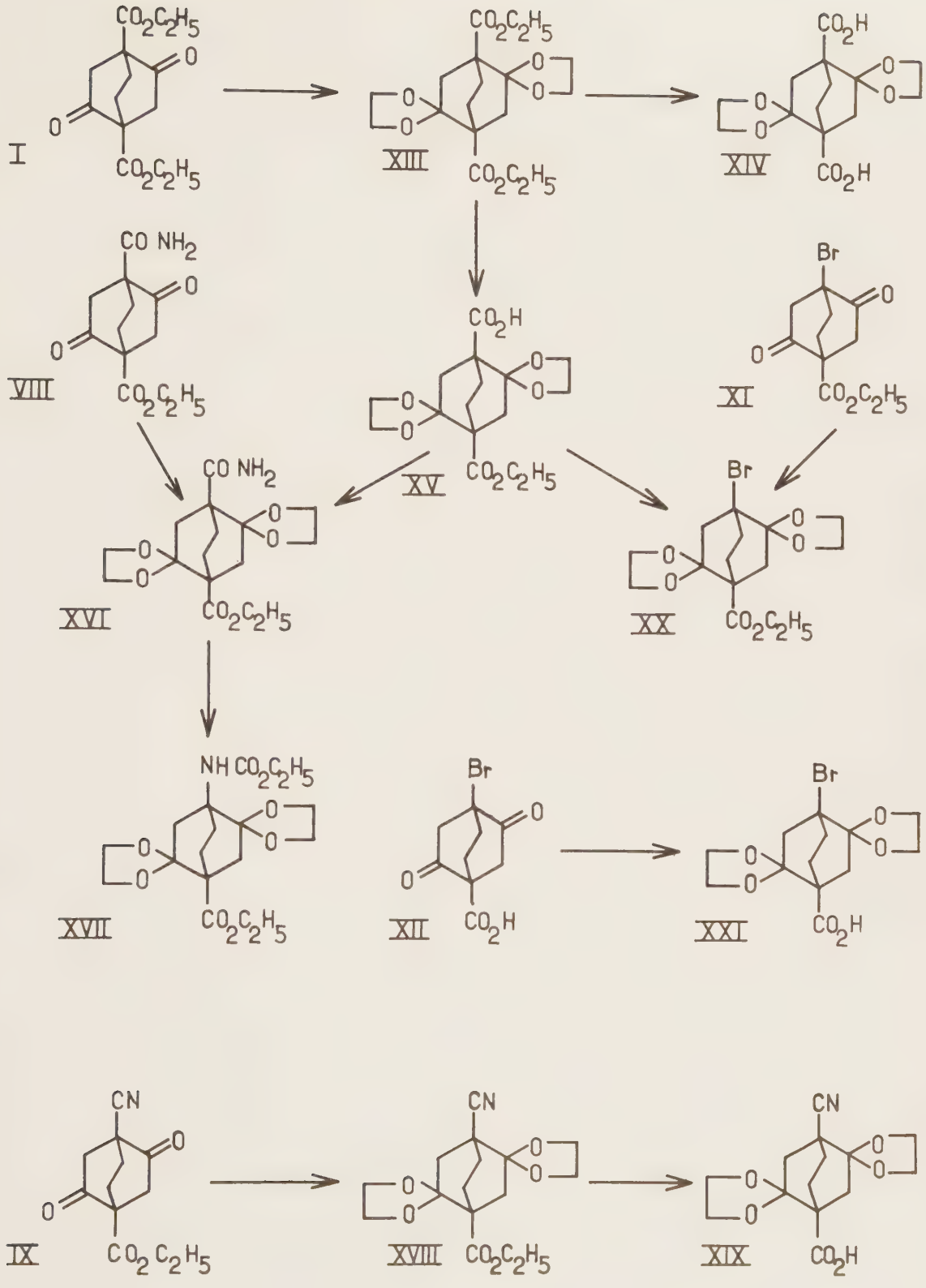


TABLEAU II-1

- *CHAPITRE DEUXIEME* -

II.- PREPARATION DES ACIDES DI(ETHYLENEDIOXY)-2,5 BICYCLO(2,2,2)OCTANE CARBOXYLIQUES SUBSTITUES EN POSITION 4 ET DES ESTERS ETHYLIQUES CORRESPONDANTS.

II.-1 Exposé général

La préparation de ces produits a toujours été effectuée suivant des méthodes classiques exposées plus loin en détail. Le tableau II-2 résume cette série de synthèses.

L'action sur le diester (I) du diéthylène glycol en présence d'acide paratoluène sulfonique comme catalyseur, permet, si l'on élimine l'eau au fur et à mesure de sa formation, d'obtenir avec un très bon rendement(85 %) le di(éthylènedioxy)-2,5 bicyclo(2,2,2)octane dicarboxylate d'éthyle-1,4 (XIII). L'action de la soude sur ce diester conduit soit au diacide (XIV) (chauffage avec un excès de soude) soit à l'acide ester (XV) (chauffage avec la quantité stoechiométrique de soude).

Deux voies s'offraient à nous pour la préparation du carbamoyl-4 di(éthylènedioxy)-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylate d'éthyle (XVI) :

- soit l'acétalisation des fonctions cétone de l'amide ester(VIII)
- soit la réaction de T. WIELAND, A. BOISSONNAS sur le diacétal acide ester (XV).

Ces deux réactions donnent de bons rendements, mais la mise en oeuvre moins complexe de la deuxième réaction nous a fait choisir cette méthode.

L'action du brome et de l'éthylate de sodium en solution dans l'éthanol sur l'amide ester (XVI) conduit à l'uréthane (XVII).

L'acétalisation des fonctions cétone par le diéthylène glycol permet de préparer :

- l'ester bromé (XX) à partir de l'ester bromé (XI). (L'ester bromé (XX) peut également être obtenu en faisant réagir le brome sur le sel d'argent de l'acide ester (XV));
- l'acide bromé (XXI) à partir de l'acide bromé (XII) ;
- l'ester cyané (XVIII) à partir de l'ester cyané (IX).

L'acide cyané (XIX) est préparé par saponification de la fonction ester de l'ester cyané (XVIII).

L'acétalisation des fonctions cétone n'a pas permis de préparer l'acide di(éthylènedioxy)-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylique, composé qu'il aurait été intéressant d'obtenir pour les études physicochimiques et théoriques.

II.-2 Partie expérimentale

II.-2-1 Di(éthylènedioxy)-2,5 bicyclo(2,2,2)octane dicarboxylate d'éthyle-1;4 (XIII)

Dans un ballon muni d'un séparateur de Dean et Stark et d'un agitateur, on introduit 68 g de diester (I), 240 cm3 de benzène anhydre, 0,5 g d'acide paratoluène sulfonique et 37,2 g de diéthylène glycol. On chauffe jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'eau à se rassembler dans le séparateur. On lave la solution benzénique à la potasse diluée puis à l'eau. Après séchage sur Na_2SO_4 l'évaporation du benzène donne un résidu visqueux que l'on reprend par le cyclohexane. Cette solution laisse déposer de grands cristaux d'acétal (XIII). F = 88° (Litt.(25) F = 85 - 86°) Rdt : 80,5 g (85 %).

Analyse $C_{18}H_{26}O_8$						
	Calc. %	C	58,38	H	7,03	O 34,59
	Tr.		58,87		6,77	34,16

II.-2-2 Acide di(éthylènedioxy)-2,5 bicyclo(2,2,2)octane dicarboxylique-1,4 (XIV)

On chauffe à reflux, pendant 15 heures, 7,4 g d'acétal diester (XIII), 1,5 g de soude en pastilles et 50 cm3 de mélange hydroalcoolique à 50 %. Après refroidissement, on verse dans l'eau puis extrait par l'éther de manière à éliminer les dernières traces d'acétal diester. L'acidification des eaux-mères par de l'acide chlorhydrique 2N, suivie d'une extraction par le chloroforme, conduit à un composé qui, recristallisé dans un mélange hydroalcoolique (85 % H_2O) fond à 264° ; Rdt : 4,8 g (77 %).

Analyse $C_{14}H_{18}O_8$						
	Calc. %	C	53,50	H	5,73	O 40,76
	Tr.		53,20		5,76	40,93

II.-2-3 Acide (éthoxycarbonyl)-4 di(éthylènedioxy)-2,5 bicyclo (2,2,2)octane carboxylique (XV)

La présence des deux fonctions acétal confère à ce composé une grande stabilité en milieu basique rendant ainsi sa préparation plus aisée que celle de son homologue de la série dioxo (VII).

On dissout 44 g d'acétal diester (XIII) et 6,70 g de potasse en pastilles (quantité stoechiométrique) dans 300 cm3 d'alcool à 95°. On chauffe à reflux pendant 11 heures, laisse refroidir, dilue par l'eau et extrait à l'éther. Après séchage sur Na_2SO_4 et évaporation de l'éther on récupère 9,2 g de l'acétal diester n'ayant pas réagi.

La solution alcaline est acidifiée par HCl au demi, l'acide libéré est extrait au chloroforme. Après séchage sur $MgSO_4$ et évaporation du solvant, le résidu est repris par un mélange éther-éther de pétrole. Rendement : 30,2 g d'acide ester soit 94 % F = 145°.

Analyse $C_{16}H_{22}O_8$					
	Calc. %	C	56,14	H	6,43
	Tr.		56,22		6,15

II.-2-4 Carbamoyl-4 di(éthylènedioxy)-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylate d'éthyle (XVI)

Deux voies d'accès possibles s'offraient à nous pour l'obtention de ce composé.

II.-2-4-1 Acétalisation du carbamoyl-4 dioxo-2,5 bicyclo (2,2,2)octane carboxylate d'éthyle (VIII)

Le mode opératoire est identique à celui de la préparation de l'acétal (XIII) à partir du diester (I). Les quantités de produits employées sont ici : 4 g d'amide ester (VIII), 0,8 g d'acide paratoluène sulfonique, 2,5 g de diéthylène glycol et 50 cm3 de benzène anhydre. On obtient 3,3 g (81,5 %) du composé attendu, F (alc. absolu) = 162°.

Analyse $C_{16}H_{23}O_7N$							
	Calc. %	C	56,30	H	6,74	N	4,10
	Tr.		56,31		6,70		4,28

II.-2-4-2 Réaction de T. WIELAND, A. BOISSONNAS (23) sur l'acide ester diacétal (XV)

On emploie le même mode opératoire que celui utilisé pour la préparation du composé (VIII) avec les quantités suivantes : 20 g d'acétal acide ester (XV), 5,9 g de triéthylamine, 6,3 g de chloroformiate d'éthyle, passage de courant d'ammoniac ..... Après recristallisation dans l'alcool absolu, on recueille 16 g (75 %) de composé (XVI).

II.-2-5 (N-éthoxycarbonyl)amino-4 di(éthylènedioxy)-2,5 bicyclo (2,2,2)octane carboxylate d'éthyle (XVII)

On dissout dans 400 cm3 d'alcool absolu 1,9 g de sodium et 14 g d'acétal amide ester (XVI), puis à l'abri de la lumière, à une température voisine de 20°, et sous agitation, on verse 6,7 g de brome. On agite 10 mn à 20° puis on chauffe à reflux pendant 1 heure. Après refroidissement, on verse dans l'eau et on extrait par l'éther.

De la solution éthérée, il précipite 8,2 g du produit de départ (XVI) et par évaporation, on obtient une huile qui, dissoute dans l'alcool absolu, donne 2,7 g (64 %) d'un composé fondant à 106°C.

Analyse $C_{18}H_{27}O_8N$

Calc. %	C	56,10	H	7,01	O	33,25	N 3,64
Tr.		56,03		6,91		33,26	3,73

II.-2-6 Cyano-4 di(éthylènedioxy)-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylate d'éthyle (XVIII)

On emploie la méthode habituelle de préparation des acétals par entraînement azéotropique de l'eau.

En partant de 4,4 g d'ester cyané (IX), 2,6 g de diéthylène glycol, 0,8 g d'acide paratoluène sulfonique et 120 cm3 de benzène sec, on obtient, après recristallisation dans l'alcool absolu, 4 g (rendement 66 %) d'un composé fondant à 77°C.

Analyse $C_{16}H_{21}O_6N$

Calc. %	C	59,44	H	6,50	N	4,33
Tr.		59,37		6,62		4,51

II.-2-7 Acide cyano-4 di(éthylènedioxy)-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylique (XIX)

On chauffe à reflux 2 g du composé précédent (XVIII) avec 0,9 g de soude et 20 cm3 de mélange hydroalcoolique à 50 %. On refroidit, verse dans l'eau et extrait par l'éther. L'évaporation de la solution éthérée donne 0,1 g d'acétal (XVIII) n'ayant pas réagi.

Les eaux mères sont acidifiées par HCl N et on extrait l'acide formé à l'éther ; la solution éthérée séchée sur Na_2SO_4 puis évaporée, donne après recris-

tallisation dans un mélange hydroalcoolique 1,32 g (75 %) d'un composé fondant à 230°.

P.M. par alcalimétrie : trouvé 296 - calculé 295.

Analyse $C_{14} H_{17} O_6 N$

Calc. %	C	56,95	H	5,74	O	32,54	N 4,75
Tr.		57,07		5,83		32,65	4,89

II.-2-8 Bromo-4 di(éthylènedioxy)-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylate d'éthyle (XX)

II.-2-8-1 A partir de l'acétal acide ester (XV)

On emploie le même procédé que lors de la préparation du bromo-4 dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylate d'éthyle (XI). A partir de 30 g d'acétal acide ester (XV), on obtient, en faisant réagir le brome sur le sel d'argent de l'acide (XV), une huile brune qui est distillée sous vide. Rendement : 13,5 g d'acétal ester bromé. $E_{0,8}$ = 220° (50 % par rapport au sel d'argent obtenu, 41 % à partir du produit de départ) n_D^{25} = 1,5188. Le liquide obtenu est pratiquement incolore à la distillation mais devient rapidement jaune pâle, ce qui explique certainement les résultats assez médiocres de l'analyse élémentaire.

Analyse $C_{15} H_{21} O_6 Br$

Calc. %	C	47,74	H	5,57	O	25,46	Br 21,26
Tr.		48,35		5,27		25,05	20,70

II.-2-8-2 A partir du bromo-4 dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylate d'éthyle (XI)

On acétalise les fonctions cétone ; ce qui, à partir de 2 g d'ester bromé (XI), donne 2,4 g d'ester bromé diacétal (XX). Rendement brut avant distillation : 92 %.

II.-2-9 Acide bromo-4 di(éthylènedioxy)-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylique (XXI)

On opère comme précédemment avec 6,4 g d'acide bromé (XII), 3,05 g de diéthylène glycol et 0,75 g d'acide paratoluène sulfonique dans 400 cm3 de benzène anhydre. Après réaction, on lave à l'eau et on extrait l'acide de la solution benzénique au carbonate de sodium. L'évapora-

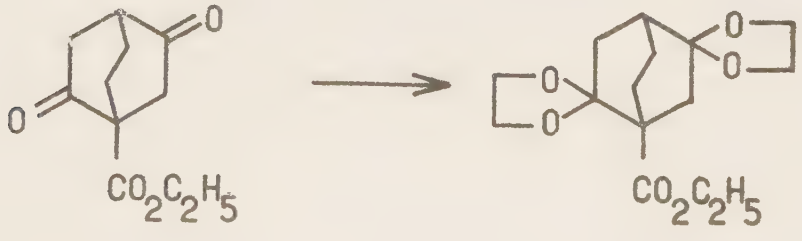
tion de la solution benzénique laisse un produit huileux qui, traité par l'acide bromhydrique à 48 %, donne 1,9 g d'acide bromé (XII). La solution basique est acidifiée par l'acide bromhydrique. L'acide formé (XXI) est extrait à l'éther. L'évaporation de la solution éthérée laisse une huile qui, reprise par un mélange hydroalcoolique à 50 %, fournit 2,1 g (48 %) de produit blanc cristallisé F = 133°.

Analyse $C_{13} H_{17} O_6 Br$

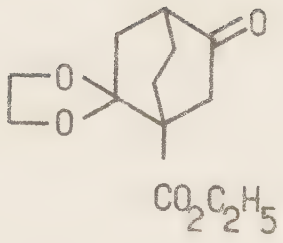
Calc. %	C	44,70	H	4,87	O	27,51	Br 22,92
Tr.		44,71		4,73		27,32	23,05

II.-2-10 Essais de préparation de l'acide di(éthylènedioxy)-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylique et de l'ester éthylique correspondant

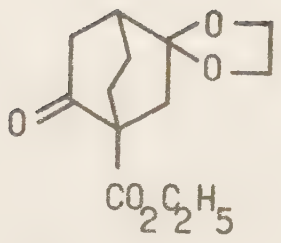
Il aurait pu sembler, *a priori*, que la synthèse de ces composés n'allait poser aucun problème. En effet, une acétalisation en présence d'acide paratoluène sulfonique des deux fonctions cétone du dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylate d'éthyle devait permettre d'obtenir le diacétal ester cherché, produit qui, par traitement à la soude, aurait donné le diacétal acide.



Or, toutes les expériences tentées nous ont donné à partir du composé (IV) un monoacétal-monocétone qui est soit le composé A : éthylènedioxy-2 oxo-5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylate d'éthyle, soit le composé B : éthylènedioxy-5 oxo-2 bicyclo(2,2,2)octane carboxylate d'éthyle, soit enfin un mélange des deux.



A



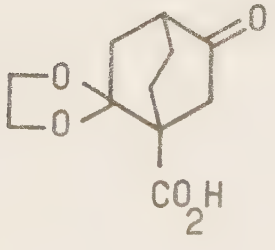
B

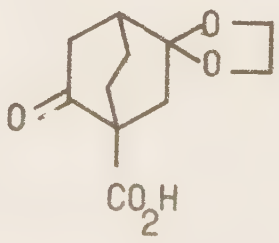
L'analyse élémentaire du composé obtenu ($E_{0,2}$ = 136°) est en accord avec les formules A ou B.

Calc. %	C	61,41	H	7,08	O	31,49
Tr.		61,39		7,09		31,29

Le spectre infra-rouge (produit en solution dans le chloroforme) enregistré sur appareil très dispersif (Perkin-Elmer modèle 225) montre 2 bandes carbonyle correspondant, l'une à la fonction ester (1737 cm^{-1}), l'autre à la fonction cétone (1723 cm^{-1}) ce qui semblerait bien prouver qu'une seule fonction cétone ait été acétalisée.

Ce composé, traité rapidement par une solution de potasse très diluée, permet la préparation d'un acide dont l'analyse élémentaire est en accord avec l'une des formules ci-dessous :





(F = 167° après recristallisation dans le mélange éther-éther de pétrole).

Analyse	Calc. %	C	58,40	H	6,19	O 34,93
	Tr.		58,38		6,06	35,30

P.M. par alcalimétrie : trouvé 224,9 - calculé 226.

D'autre part, nous n'avons pas plus obtenu de résultats pour les essais d'acétalisation de l'acide dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylique (III) que pour ceux de décarboxylation sous vide de l'acide di(éthylènedioxy)-2,5 bicyclo(2,2,2)octane dicarboxylique-1,4 (XIV).

- *CHAPITRE TROISIEME* -

III.- MESURES DES CONSTANTES D'IONISATION DE QUELQUES ACIDES DE LA SERIE DU DIOXO-2,5 BICYCLO(2,2,2)OCTANE ET DE LA SERIE DU DI(ETHYLENEDIOXY)-2,5 BICYCLO(2,2,2)OCTANE

Les constantes d'ionisation de ces acides ont été déterminées dans différents mélanges hydroalcooliques (50,60, 70 % en volume) et pour différentes températures (17°5, 20°, 25°, 30°C).

III.-1 Expressions et formules

L'ionisation d'un diacide fait intervenir les équilibres et les constantes qui leur correspondent, suivant le schéma :

$$HA_1A_2H + H_2O \rightleftarrows HA_1A_2^- + H_3O^+ \qquad k_\alpha$$

$$HA_1A_2H + H_2O \rightleftarrows {}^-A_1A_2H + H_3O^+ \qquad k_\beta$$

$$HA_1A_2^- + H_2O \rightleftarrows {}^-A_1A_2^- + H_3O^+ \qquad k_\gamma$$

$${}^-A_1A_2H + H_2O \rightleftarrows {}^-A_1A_2^- + H_3O^+ \qquad k_\delta$$

Si ce diacide est symétrique, on aura nécessairement :

$$k_\alpha = k_\beta = k_1$$

$$k_\gamma = k_\delta = k_2$$

Si l'on pose,

$$K_1 = k_\alpha + k_\beta = 2k_1 \quad \text{soit} \quad pk_1 = pK_1 + 0{,}301$$

$$K_2 = \frac{k_\gamma \cdot k_\delta}{k_\gamma + k_\delta} = \frac{1}{2} k_2 \quad \text{soit} \quad pk_2 = pK_2 - 0{,}301$$

on est renvoyé à l'équation de SPEAKMAN (26) :

$$\frac{\left[H_3O^+\right]^2 L f_2}{N f_o} = K_1 \frac{\left[H_3O^+\right] M f_2}{N f_1} + K_1 K_2 \qquad \underline{8}$$

où - $\left[H_3O^+\right]$ représente l'activité des ions hydronium

$$- L = b + \left[H_3O^+\right] - \left[OH^-\right]$$

$$- M = a - b - \left[H_3O^+\right] + \left[OH^-\right]$$

$$- N = 2a - b - \left[H_3O^+\right] + \left[OH^-\right]$$

- a est la concentration initiale de l'acide
- b est la concentration en soude
- f_o, f_1, f_2 sont respectivement les coefficients d'activité de l'acide non dissocié H_2A, de l'anion HA^-, et de l'anion A^{--}.

Il a été montré que f_o est pratiquement égal à 1 lorsque la force ionique est inférieure à 0,01.

Les coefficients f_1 et f_2 sont déterminés à partir de la loi limite de Debye Hückel :

$$- \log f_i = \frac{1{,}824 \times 10^6}{(D\,T)^{3/2}} Z_i^2 \sqrt{\mu} \quad (27)$$

D est la constante diélectrique du milieu. Cette constante a pour valeur(28):

- 53,83 : mélange hydroalcoolique à 50 p. 100 d'éthanol en volume
- 47,83 : mélange hydroalcoolique à 60 p. 100 d'éthanol en volume
- 41,76 : mélange hydroalcoolique à 70 p. 100 d'éthanol en volume

Z est la charge de l'ion

μ est la force ionique qui peut être prise égale à $(b + \left[H_3O^+\right])$ quand $b < a$ et à $(2b - a)$ quand $b > a$ (26).

Remarquons que l'équation 8 peut s'écrire :

$$Y = K_1 X + K_1 K_2$$

la détermination de K_1 et K_2 (donc de pK_1 et pK_2) est alors évidente.

Les constantes de dissociation des monoacides de la même série sont calculées à partir de l'équation simplifiée :

$$pK = pH - \log \frac{L\, f_1}{M}$$

III.-2 Mode opératoire

Les constantes d'ionisation des acides ont été déterminées potentiométriquement. L'appareil utilisé est un pH mètre Tacussel type PHUM2 à électrode de référence au calomel et électrode de mesure en verre. Pour éviter les erreurs dues au solvant, l'électrode de verre est plongée dans le mélange hydroalcoolique 24 heures avant les mesures.

III.-2-1 Etalonnage dans le mélange hydroalcoolique à 50 p.100

Pour pouvoir comparer nos résultats à ceux de J.D. ROBERTS (9) et à ceux de J.S. Mc INTYRE (27), le procédé d'étalonnage de ce dernier a été utilisé : à la demi-neutralisation par la soude d'une solution $3,08.10^{-3}$ M d'acide benzoïque dans ce mélange hydroalcoolique, l'aiguille a été amenée sur la valeur 5,75 (pK apparent obtenu par ROBERTS et ses collaborateurs dans les mêmes conditions (29)). Puis nous avons mesuré le pH d'une solution 0,02 M de phtalate acide de potassium dans le même mélange hydroalcoolique. Le résultat de cette mesure s'est trouvé égal à 5,51. C'est cette dernière solution qui nous a servi d'étalon de pH pour toutes nos mesures dans le mélange hydroalcoolique à 50 p.100.

Une vérification de notre étalonnage a été faite en mesurant le pK apparent de l'acide éthoxycarbonyl-4 bicyclo(2,2,2)octane carboxylique (produit qui a été préparé suivant la méthode de J.S. Mc INTYRE (27))

- pK mesuré par nous : 6,40
- pK indiqué par J.S. Mc INTYRE : 6,38.

III.-2-2 Etalonnage dans les mélanges hydroalcooliques à 60 et 70 p.100

Les références donnant la valeur du pK de l'acide benzoïque dans les mélanges hydroalcooliques à 60 et à 70 p.100 sont relativement peu nombreuses.

Nous avons opéré de la même façon que précédemment. Les résultats obtenus ont été :

a) dans le mélange à 60 p.100

pK mesuré : 6,09

valeur trouvée dans la littérature : 6,06 (30)

pH du phtalate acide d'éthyle (0,02M) : 5,76

b) dans le mélange à 70 p.100

pK mesuré : 6,48

valeurs trouvées dans la littérature : 6,42 (30)

6,41 (31)

pH du phtalate acide d'éthyle (0,02M) : 5,97

III.-2-3 Mesures et erreur expérimentale

Dans tous les cas, les mesures ont été faites en employant des solutions acides $3,08.10^{-3}$ M et en titrant potentiométriquement par une solution hydroalcoolique de soude 0,05 N (dosage fait sous atmosphère d'azote).

Les mesures de pK en milieu hydroalcoolique sont particulièrement délicates, et les résultats obtenus ne peuvent être considérés comme des valeurs "absolues" dans le solvant employé. Nous estimons cependant, ainsi que le confirment les comparaisons que nous avons effectuées, que nos mesures sont, pour un solvant donné, avec le mode opératoire employé, certainement cohérentes entre elles à mieux de ± 0,05 pH.

III.-3 Résultats expérimentaux

III.-3-1 Mesures à 25°C

Les résultats sont consignés dans le tableau III-1 ci-dessous :

	X \ τ	50	60	70
SERIE DIOXO	CN	4,55	4,87	5,24
	Br	4,60	4,94	5,25
	$CO_2C_2H_5$	4,69	5,06	5,42
	CO_2H	4,74	5,08	5,47
	CO_2^-	5,34	5,81	6,27
	H	4,91	5,29	5,70
SERIE DIACETAL	CN	5,76	6,10	6,52
	Br	5,79	6,18	6,56
	$CO_2C_2H_5$	6,08	6,48	6,90
	CO_2H	6,09	6,48	6,85
	CO_2^-	6,70	7,16	7,67

TABLEAU III-1

III.-3-2 Mesures à différentes températures dans le mélange hydroalcoolique à 50 p.100

L'influence de la température sur les pK des acides étudiés est pratiquement nulle dans le domaine : 17°5 - 30°C, ainsi que l'indiquent les résultats ci-dessous :

	SERIE DIOXO		
T°C \ X	CO_2H	CO_2^-	$CO_2C_2H_5$
17°5			4,69
18°5	4,76	5,32	4,70
20°	4,75	5,35	4,71
25°	4,74	5,34	4,69
30°			4,73

TABLEAU III-2

- *CHAPITRE QUATRIEME* -

IV.- DETERMINATION DES MOMENTS DIPOLAIRES DES ACIDES ET ESTERS DE LA SERIE DU DIOXO-2,5 BICYCLO(2,2,2)OCTANE ET DE LA SERIE DI(ETHYLENEDIOXY)-2,5 BICYCLO(2,2,2)OCTANE

La détermination expérimentale des moments dipolaires présente un grand intérêt pour l'étude de la conformation de la molécule. En effet, la comparaison des valeurs observées et des valeurs déterminées théoriquement est intéressante pour l'étude de la structure (32).

IV.-1 Expressions et formules

Le procédé expérimental employé est basé sur l'équation proposée par G. HEDESTRAND (33) pour le calcul du moment dipolaire :

$$\mu^2 = \frac{27\ kT}{4\pi N} \frac{1}{d_1(\varepsilon_1+2)^2} (a_\varepsilon - a_n)\ M \qquad 9$$

k : constante de Boltzmann

T : température absolue

N : nombre d'Avogadro

d_1 : densité du solvant à la température de l'expérience

ε_1 : constante diélectrique du solvant à la température de l'expérience

a_ε : coefficient angulaire de la droite $(\varepsilon_{12}-\varepsilon_1) = f(w)$

a_n : coefficient angulaire de la droite $(n_{12}^2-n_1^2) = f(w)$

avec : $w = \frac{m}{m+m'}$ m : masse du soluté, m' : masse du solvant

ε_{12} : constante diélectrique de la solution

n_{12} : indice de réfraction de la solution

n_1 : indice de réfraction du solvant

Cette méthode a l'avantage, outre celui de la simplicité des calculs, de ne nécessiter que les mesures de la constante diélectrique et de l'indice de réfraction en fonction de la concentration de soluté dans la solution.

Il est à remarquer que la droite tracée pour la détermination de a_n a été dans tous les cas :

$$2n_1 \Delta_n = f(w)$$

à la place de la droite prévue par G..HEDESTRAND :

$$(n_{12}^2 - n_1^2) = f(w)$$

Δn représentant la différence : $n_{12} - n_1$.

Du point de vue expérimental, la détermination de Δn est possible avec une très bonne précision et l'erreur due au remplacement de

$$(n_{12}^2 - n_1^2) = (n_{12} + n_1)(n_{12} - n_1) = (n_{12} + n_1)\Delta n$$

par $2n_1 \Delta n$ est négligeable dans l'évaluation de a_n.

IV.-2 *Mode opératoire*

Le calcul de μ nous oblige à déterminer expérimentalement w, a_ε et a_n.

La quantité w est obtenue par des pesées sur une balance OERTLING type R 20 (précision : ± 0,05 mg).

L'évaluation de la quantité a_ε implique une série de mesures de constantes diélectriques. L'appareil employé a été un dipolmètre WTW type DM01, appareil qui est étalonné à l'aide de trois liquides : benzène, sulfure et tétrachlorure de carbone (MERCK pour spectroscopie) soigneusement desséchés par passage sur tamis moléculaire à 4 Å. Certains de nos produits, en particulier les acides, n'étant pas solubles dans l'un des trois liquides d'étalonnage, le solvant retenu a été le dioxanne (MERCK pour spectroscopie) soigneusement desséché comme précédemment.

La connaissance de la constante diélectrique du dioxanne : ε_1 ainsi que de 4 solutions de concentrations différentes permet de tracer la droite : $(\varepsilon_{12} - \varepsilon_1) = f(w)$

et par là même de mesurer le coefficient angulaire a_ε de cette droite.

L'évaluation de la quantité a_n implique une série de mesures de différences d'indice Δn. L'appareil employé a été un interféromètre LI3 CARL ZEISS IENA. La méthode de mesure est fondée sur la détermination numérique de la différence de deux chemins optiques parcourus par deux faisceaux de lumière provenant de la même source. L'appareil est réglé de telle manière que les chemins optiques sont, du point de vue géométrique, rigoureusement égaux. La différence des chemins optiques mesurée à l'aide d'un système interféromé-

trique provient uniquement de la différence des indices de réfraction des milieux traversés par la lumière. Il est donc, dans ce cas, facile de déterminer directement la différence de la réfraction de lumière entre la substance à étudier en solution dans le dioxanne et le dioxanne pur.

La série de mesures effectuée permet de tracer la droite :

$$2n_1\Delta_n = f(w)$$

Nous estimons que les moments dipolaires déterminés selon cette méthode sont entachés d'une erreur voisine de ± 0,05 D.

IV.-3 Résultats expérimentaux

Ces résultats sont réunis dans le tableau IV-1 (page suivante).

Remarquons que le dioxanne pouvant, dans certains cas, donner lieu à des associations avec le soluté, le moment dipolaire mesuré pourrait être contestable. Dans quelques cas où la solubilité des produits le permettait, des mesures dans le tétrachlorure de carbone ont été faites. Cette étude dans le tétrachlorure de carbone a été limitée aux esters, car aucun acide de la série du dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane ou de la série acétal correspondante n'a pu être solubilisé de manière suffisant. à permettre la détermination du moment dipolaire. Les valeurs obtenues sont consignées dans le tableau IV-1 et la comparaison des résultats obtenus montre que le dioxanne ne semble pas donner d'association avec les esters étudiés.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Série	Température et Solvant / X	T°=288 dioxanne	T°=298 dioxanne	T°=315 dioxanne	T°=298 tétrachlorure de carbone
Esters dioxo-2,5	CN	4,52	4,45	4,48	
	Br		3,09		3,14
	CO_2H		3,13	3,23	
	$CO_2C_2H_5$	3,07	3,25	3,20	3,20
	H	2,86	2,77	2,78	2,87
	$CONH_2$		4,04		
Acides dioxo-2,5	CN	4,73	4,78	4,69	
	Br		3,31		
	CO_2H	3,05	3,12	3,17	
	H	2,73	2,66	2,78	
Esters di(éthylène-dioxy)-2,5	CN		4,03		3,99
	Br		3,72		
	CO_2H		2,74		
	$CO_2C_2H_5$		2,98		3,06
	$CONH_2$		4,44		
Acides di(éthylène-dioxy)-2,5	CN		4,13		
	Br		2,92		
	CO_2H		3,13		

TABLEAU IV-1

- *CHAPITRE CINQUIEME* -

V.- INTERPRETATION THEORIQUE

V.-1 Exposé général - Choix d'une méthode de calcul

Nous avons vu comment il a été possible de préparer les dérivés de l'acide dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylique, de l'acide di(éthylènedioxy)-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylique et quels résultats ont été obtenus par les mesures de la force acide et du moment dipolaire. Notre problème consiste donc à interpréter ces observables.

Il convient, tout d'abord, de rappeler que nous avons affaire à de grosses molécules comportant essentiellement un système de liaisons localisées. Seules les fonctions acide ou ester ont un petit système conjugué. Notre molécule la plus importante, le di(éthylènedioxy)-2,5 bicyclo(2,2,2)octane dicarboxylate d'éthyle-1,4 de formule brute $C_{18}H_{26}O_8$ ne compte pas moins de 130 orbitales atomiques peuplées, par 146 électrons, si on se limite aux couches superficielles.

Nous avons pensé adopter la méthode d'HOFFMANN (34), mais un essai sur notre plus petit composé : l'acide dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylique : $C_9H_{10}O_4$, 74 orbitales atomiques et 82 électrons, a vite fait apparaître que le temps de calcul, pour l'ensemble de la série, serait prohibitif.

Cette méthode écartée, nous avons alors envisagé de nous servir de la méthode de K. FUKUI (35) ; cette méthode est, en effet intéressante de par ses caractéristiques essentielles : se plaçant dans le groupe des méthodes "type HUCKEL", elle ne nécessite, en principe, aucun calcul d'intégrales à l'exception de quelques intégrales de recouvrement évaluées une fois pour toutes.

Néanmoins, l'examen des résultats publiés par FUKUI et ses collaborateurs soulève un certain nombre de problèmes :

1°/ les paramètres α (paramètres coulombiens) des hétéroatomes sont déterminés à l'aide du potentiel d'ionisation des électrons formant la liaison C-X dans les composés CH_3X tels que les a déterminés McDOWELL (36). Il en résulte que seuls les halogènes reçoivent un α semi-empirique. Dans le cas de l'oxygène, FUKUI ne propose qu'une valeur "supposée". De plus, les valeurs

proposées pour les paramètres α ne correspondent qu'aux orbitales σ, or nous n'avons qu'un dérivé halogéné (le dérivé bromé) mais nous avons des groupements carbonyle, carboxyle, carboxylate d'éthyle, nitrile qui font intervenir les α de l'oxygène et de l'azote à la fois pour des orbitales σ et des orbitales π.

2°/ la méthode de FUKUI est une méthode à "électrons indépendants". Or, il faut remarquer que les liaisons existant entre le carbone 1 du noyau et le carbone de la fonction (CO_2H ou $CO_2C_2H_5$) d'une part, le carbone 4 du noyau et le premier atome du substituant, d'autre part, sont des liaisons simples admettant l'axe des x comme axe de révolution (voir le schéma page 37).

De ce fait, dans la méthode de FUKUI, une rotation, soit de la fonction, soit du substituant autour de l'axe des x laisse invariante la fonction d'onde polyélectronique fondamentale $|N>$, et ne modifie en rien l'énergie. Or, il est évident que l'on ne saurait croire à une libre rotation autour de ces liaisons.

3°/ la conception même de la méthode de FUKUI, et par là-même le choix des paramètres ne nous conviennent pas entièrement. En effet, le but poursuivi par K. FUKUI est la détermination de potentiels d'ionisation et d'énergies de dissociation de liaison, c'est-à-dire d'observables associées à la réactivité chimique dans des processus hétérolytiques. Or, ce qui nous intéresse, ce sont, d'une part les moments dipolaires, d'autre part les forces acides, ces dernières correspondant bien à un processus hétérolytique. Mais il faut remarquer, que de par la structure de nos composés , est négligeable l'influence de la substitution sur l'énergie de dissociation de la liaison O-H du carboxyle, cette dernière grandeur étant évaluée à l'aide de la méthode de FUKUI.

Dans ces conditions, nous avons développé une méthode originale, inspirée de la méthode de FUKUI, appartenant comme elle au groupe L.C.V.O., H.M.O. (linear combinaison of valence orbitals, HUCKEL molecular orbitals) mais orientée dans le sens du calcul des observables qui nous intéressent. Les bases de cette méthode, mise au point au laboratoire par une équipe de collègues (travail non publié à l'heure actuelle) sont détaillées en annexe à la fin de ce mémoire.

Nous prenons les résultats qu'ils ont obtenus pour calculer les expressions qui nous intéressent soit :

$$E = \sum_{ri} \sum_{sj} P_{ri,sj} \langle ri|f|sj\rangle + W \qquad 10$$

avec

$$W = \frac{1}{2} \sum_{r,s}{}' \frac{Z^\circ_r Z^\circ_s}{R_{rs}} - \sum_{ri} \sum_{s}{}' \frac{Z^\circ_s Q_{ri}}{R_{s,ri}} + \frac{1}{2} \sum_{ri} \sum_{sj}{}' \frac{Q_{ri} Q_{sj}}{R_{ri,sj}} \qquad 11$$

et les expressions donnant les valeurs des paramètres

$$\alpha_{ri} = \langle ri|f_{ri}|ri\rangle = \varepsilon^\circ_{ri} - \frac{1}{2} \sum_{i' \in r} q_{ri'} G_{ri,ri'} + \sum_{t}{}' \Big[-V_t(ri,ri) \ \ldots \ \ldots + \frac{1}{2} \sum_{k \in t} Q_{tk} L_{tk,ri} \Big] \qquad 12$$

$$\beta_{ri,sj} = \frac{3}{2} \langle ri|sj\rangle \left[\varepsilon^\circ_{ri} + \varepsilon^\circ_{sj} \right] - \frac{1}{4} \frac{P_{ri,sj}}{R_{ri,sj}} \qquad 13$$

$$\gamma_{ri,ri'} = \frac{1}{4} \left\{ P_{ri,ri'} \left[3K_{ri,ri'} - J_{ri,ri'} \right] - q_{ri} I_{ri,ri'} - q_{ri'} I_{ri',ri} \right\} \qquad 14$$

V.-2 Application de cette étude théorique : modèle employé

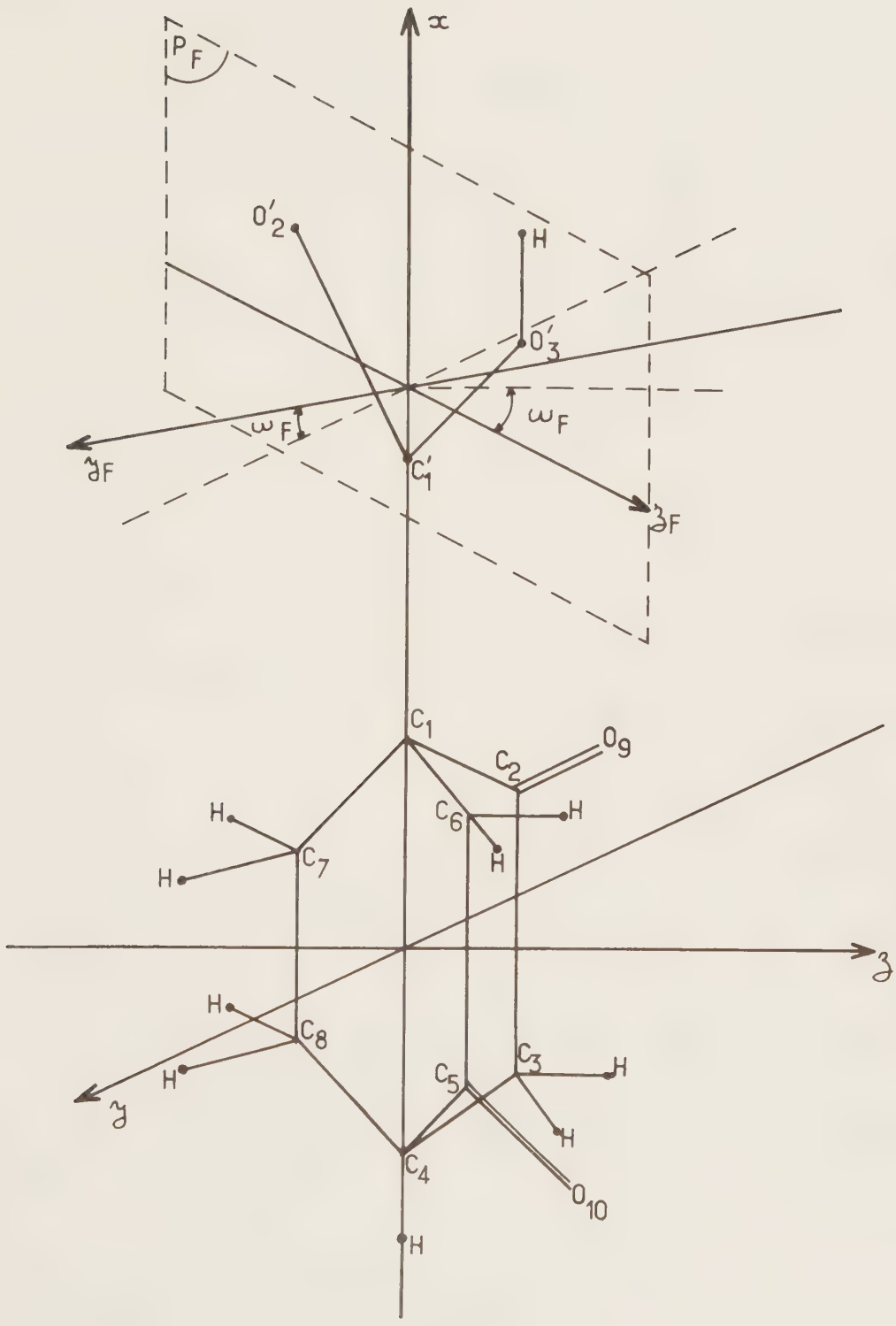
Les expressions 12, 13, 14 figurant ci-dessus, peuvent conduire à plusieurs modèles. Ainsi en réduisant α_{ri} et $\beta_{ri,sj}$ à leurs premiers termes et en annulant $\gamma_{r,i,i'}$, on débouche sur la méthode d'HOFFMANN. On peut également, d'ailleurs, retrouver le modèle de FUKUI.

Par application des expressions précédemment indiquées, nous allons tenter de construire un modèle simple, pouvant être étendu au plus grand nombre possible d'atomes. Il nous faut tout d'abord poser quelques conditions :

- nous admettrons que les fonctions $|ri\rangle$, tout en satisfaisant à la condition de HUCKEL :

$$\langle ri \,|\, sj\rangle = \delta_{rs} \quad \delta_{ij}$$

sont suffisamment proches des fonctions de SLATER ou de combinaisons de ces fonctions, pour qu'il soit possible, grâce à elles, d'évaluer les expressions nécessaires, par exemple les quantités $\langle ri|\vec{\rho}|ri\rangle$,


x
P F
O'2
H
O'3
ω F
ω F
C'1
yF
zF
C1
O9
C2
H
C6
H
H
H
C7
H
z
H
C8
H
C5
C3
H
H
y
C4
O10
H

HBDA

- nous admettrons également que les couches superficielles des atomes sont toujours hybridées selon un mode pur lorsqu'elles comportent plus d'une sous-couche ;

- nous construirons les orbitales moléculaires comme des combinaisons de fonction de liaison (linear combinaison of bond orbitals) ;

- nous tiendrons compte de la différence de polarisabilité des systèmes σ et π en introduisant un calcul itératif au niveau des orbitales π.

V.-2-1 Calcul des différents paramètres de la méthode

V.-2-1-1 Paramètres coulombiens α_{ri}

L'expression 12 nous indique que le paramètre coulombien est la somme de trois contributions :

- un terme qui ne dépend que de la nature de l'atome r et du mode d'hybridation ;

- un terme qui dépend des charges formelles des différentes orbitales $|ri\rangle$;

- un terme, rapidement décroissant qui exprime l'influence des atomes voisins.

Il est donc possible de résumer ceci par :

$$\alpha_{ri} = \alpha^{\circ}_{ri} + \Delta(\{q_{ri'}\}) + \Delta'_{s(voisins)} \qquad 15$$

Les variations de α°_{ri} pourront être associées aux variations d'électronégativité. Prenant pour étalon l'atome de carbone hybridé en sp^3, nous poserons :

$$\alpha^{\circ}_{ri} = \alpha^{\circ} + K_r(\chi_{r(h,i)} - 2{,}45)\beta^{\circ} \qquad 16$$

où β° est l'intégrale de résonance $\langle 2p_{\pi,C}|f|2p_{\pi,C}\rangle$ pure pour deux atomes de carbone distants de 1,40 Å.

La quantité $\chi_{r(h,i)}$ doit s'interpréter comme l'électronégativité de l'orbitale $|ri\rangle$, l'atome r étant hybridé selon le mode h. Nous admettrons que :

$$\chi_{r(h,i)} = A_{(h,i)}\,\chi_r \qquad 17$$

où χ_r est l'électronégativité extraite de la table de DAUDEL (37) et $A_{(h,i)}$ une constante empirique extraite du tableau :

hybridation / orbitale	sp^3	sp^2	sp
hybride	1,00	1,04	1,10
p	-	0,90	0,90

TABLEAU V-1

On peut remarquer que les $A_{(h,i)}$ varient dans le sens prévu par HINZE et JAFFE (38).

La constante K_r de la formule 16 dépend du nombre quantique principal de la couche superficielle. Nous proposons de lui attribuer les valeurs ci-dessous :

n	1	2	3	4	5
K	1,3	1,1	0,6	0,4	0,3

TABLEAU V-2

La quantité $(\{\Delta q_{ri},\})$ de la formule 15 varie évidemment avec la charge formelle de l'atome. Nous posons pour tenir compte des polarisabilités différentes des systèmes σ et π :

$$(\{\Delta q_{ri},\}) = \begin{cases} \frac{1}{3}\ q_r^\circ\ \beta^\circ & \text{pour le système } \sigma \\ \frac{1}{3}\ (q_r^\circ + q_r^\sigma + q_r^\pi)\beta^\circ & \text{pour le système } \pi \end{cases} \qquad 18$$

où q_r°, q_r^σ et q_r^π sont respectivement les charges formelles de l'atome r dans la formule chimique (exemple -1 pour l'oxygène de CO_2^-), dans le système σ et dans le système π.

Le troisième terme de la formule 15 représente l'influence des voisins, et cette influence sera limitée aux atomes adjacents, la contribution de chacun étant évaluée à 0,1 $(\alpha_s^\circ - \alpha^\circ)$ dans le même système électronique.

En résumé, nous aurons :

$$\alpha_r(\sigma) = \alpha^\circ + K_r(\chi_{r(h,\sigma)} - 2{,}45)\beta^\circ + \frac{1}{3} q_r^\circ \beta^\circ + 0{,}1 \sum_{s}^{\text{voisins}} (\alpha_s^\circ(\sigma) - \alpha^\circ) \qquad 19$$

$$\alpha_r(\pi) = \alpha^\circ + K_r(0{,}9\chi_r - 2{,}45)\beta^\circ + \frac{1}{3} (q_r^\circ + q_r^\sigma + q_r^\pi)\beta^\circ + 0{,}1 \sum_{s}^{\text{voisins}} (\alpha_s^\circ(\pi) - \alpha^\circ) \qquad 20$$

Les paramètres obtenus par application des deux formules précédentes sont :

$$K_r \ (\chi_{r(h)} - 2{,}45)\beta^\circ$$

Etat \ Atome		H	C	N	O	Br
non hybridé		-0,58	-	-	-	-
Hybrid.	sp^3	-	0,00	0,77	1,27	0,16
	sp^2	-	0,11	0,91	1,42	0,20
	sp	-	0,27	1,12	1,66	0,27
Orbitale π		-	-0,27	0,43	0,87	0,04

TABLEAU V-3

Remarque. : il est possible d'envisager plusieurs variantes à notre modèle :

1°/ introduire la charge formelle au moyen d'une variation de l'électronégativité selon la formule classique :

$$\chi^{(q)} = \chi^{(o)} + k\,q \quad \text{avec} \quad k = \begin{cases} 0{,}5 \text{ pour H} \\ 0{,}3 \text{ pour C,N,O..} \end{cases} \qquad 21$$

2°/ évaluer tout autrement les quantités $A_{(h,i)}$ soit en adoptant les valeurs déduites de la table d'électronégativité d'orbitales de JAFFE (38) soit en déterminant empiriquement ces quantités par la méthode comparative (comparaison entre observables calculés et mesurés).

3°/ la même remarque s'applique à la constante K_r.

En fait, dans nos calculs, les charges q (formules 19 et 20) n'interviennent qu'en deux circonstances : la fonction CO_2^-, et le système π On remarquera aisément que les formules 19 et 20 équivalent la formule 21.

On peut donc considérer les constantes K_r et $A_{(h,i)}$ comme les véritables paramètres de notre modèle.

V.-2-1-2 Paramètres de résonance $\beta_{ri,sj}$

La comparaison des formules 12, 19 et 20 montre que l'on a identifié ε°_{ri} à α°_{ri}, ce qui nous permet de mettre le paramètre de résonance sous la forme

$$\beta_{ri,sj} = \frac{1}{2} S_{ri,sj} (\alpha^\circ_{ri} + \alpha^\circ_{sj}) \qquad 22$$

en se limitant au premier terme de l'équation 13

$S_{ri,sj}$ est l'intégrale de recouvrement entre les fonctions de SLATER ou leurs combinaisons associées aux orbitales $|ri\rangle$ et $|sj\rangle$. En remarquant que :

$$S_{2p_{\pi,C},2p_{\pi,C}\,(R=1,40\ \mathring{A})} = 0,25 = S^\circ$$

on peut écrire l'équation 22 sous la forme :

$$\beta_{ri,sj} = \frac{S_{ri,sj}}{0,25} \left(\frac{\alpha^\circ_{ri} + \alpha^\circ_{sj}}{2\,\alpha^\circ}\right) = 4\, S_{ri,sj} \left[1 + \frac{\alpha^\circ_{ri} + \alpha^\circ_{sj} - 2\,\alpha^\circ}{2\,\alpha^\circ}\right] \beta^\circ$$

$$\# \quad 4\, S_{ri,sj} \beta^\circ \bullet \frac{S_{ri,sj}}{S^\circ} \beta^\circ \qquad 23$$

en négligeant le second terme de la parenthèse.

Les valeurs de β_{rs} employées sont les suivantes :

Système	r	s	h_r	h_s	S_{rs}	β_{rs}
σ	C	H	sp^3_2	-	0,680	2,72
	O	H	sp_3	-	0,577	2,31
	C	C	sp^3	sp^3_2	0,650	2,60
	C	C	sp^3	sp	0,665	2,66
	C	C	sp^3	sp_3	0,675	2,70
	C	O	sp^2	sp^2	0,560	2,24
	C	O	sp	sp	0,645	2,58
	C	N	sp_3	sp_3	0,740	2,96
	C	Br	sp	sp	0,578	2,31
π	C	O			0,185	0,74
	C	O			0,207	0,83
	C	N			0,220	0,88

TABLEAU V-4

V.-2-1-3 Paramètres autorésonnants $\gamma_{r,i,i'}$

Le paramètre autorésonnant $\gamma_{r,i,i'}$ donné par l'expression 14 devient :

$$\gamma_{r,i,i'} = \begin{cases} \gamma_r & \text{si i et i' sont des orbitales hybrides} \\ 0 & \text{si i ou i' n'est pas une orbitale hybride} \end{cases}$$

L'expression 14 où γ_r est nécessairement négatif peut s'écrire

$$\gamma_r = a_r \beta^\circ \quad \text{avec} \quad a_r \geq 0$$

Nous avons adopté les valeurs empiriques proposées par FUKUI, au changement d'unité près (FUKUI, en effet,prend pour unité β°, le paramètre de résonance σ entre deux atomes de carbone hybridés sp^2.

Il vient donc :

Hybridation	sp^3	sp^2	sp
γ_r (en unités β°)	0,85	1,10	1,70

TABLEAU V-5

Il est, cependant, vraisemblable que ce paramètre doive varier en fonction du nombre quantique n de la couche superficielle. Il est possible, dans ce cas, d'envisager une formule telle que :

$$\gamma_{r(h)} = K_r B_h \beta^\circ \qquad 24$$

où K_r est la constante déjà employée (formule 16) et B_h une quantité variant avec l'hybridation. Il viendrait alors :

$$B_{sp^3} = 0{,}773 \qquad B_{sp^2} = 1{,}000 \qquad B_{sp} = 1{,}545$$

Ce serait une nouvelle variante de notre modèle.

REMARQUE : pour le calcul des paramètres de résonance, nous avons adopté une distance interatomique dépendant du type d'hybridation. Lorsqu'une liaison multiple est en cause, nous prenons un ordre de liaison total moyen comme il ressort du tableau ci-après :

Atome	r			
s	Hybridation	sp^3	sp^2	sp
	sp^3	1	1	1
	sp^2	1	1,5	1,5
	sp	1	1,5	2,5

TABLEAU V-6

L'ordre de liaison adopté pour le calcul de R_{rs} n'est donc pas celui que l'on obtiendra à la fin du calcul. Une nouvelle variante de notre modèle pourrait être, à chaque fois que la géométrie est connue ou postulée, de recalculer le paramètre β par la formule 23 au lieu de l'extraire du tableau V-4.

V.-2-2 Calcul de l'énergie moléculaire

L'énergie moléculaire s'obtiendra selon le processus ci-dessous :

- à l'aide des différents tableaux de paramètres et de l'équation 19, on construit la matrice correspondant au système σ;
- la résolution du système :

$f^{\sigma}|\sigma_\lambda\rangle = \varepsilon_\lambda^{\sigma}|\sigma_\lambda\rangle$ permet de déterminer les énergies $\varepsilon_\lambda^{\sigma}$ et les charges Q_{ri}^{σ} et q_r^{σ} ;

- à l'aide des tableaux de paramètres et de l'équation 20, on construit la matrice correspondant au système π. On remarque alors que :

$$\alpha_r^{n+1}(\pi) = \alpha_r^{\circ}(\pi) + \frac{1}{3} q_r^{\pi(n)} \beta^{\circ}$$

ce qui conduit à un calcul itératif pour le système :

$$f^{\pi}|\pi_\lambda\rangle = \varepsilon_\lambda^{\pi}|\pi_\lambda\rangle$$

- l'autocohérence étant atteinte, on dispose d'énergies $\varepsilon_\lambda^{\pi}$ et de charges Q_{ri}^{π} et q_r^{π} ;
- l'énergie moléculaire s'écrit finalement

$$E = 2 \sum_{\lambda}^{occ} \varepsilon_\lambda^{\sigma} + 2 \sum_{\lambda}^{occ} \varepsilon_\lambda^{\pi} + W \qquad 25$$

W étant l'énergie électrostatique.

V.-2-3 Application pratique du modèle

Afin d'appliquer ce modèle aux différentes molécules étudiées, et d'évaluer les moments dipolaires, nous avons suivi la procédure ci-dessous :

- étude de la géométrie moléculaire des noyaux (dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane et di(éthylènedioxy)-2,5 bicyclo(2,2,2)octane), des fonctions ($CO_2C_2H_5$, CO_2H , CO_2^-) et des substituants (H, CN, Br). Calcul des coordonnées des différents atomes ;

- évaluation des charges d'orbitales et détermination de la position de leurs centres de gravité ;

- calcul de l'énergie électrostatique W à l'aide de la géométrie moléculaire, des charges de coeur : Z_r^*, des charges σ : Q_{ri}^{σ} concentrées en $\vec{R}_{ri} = \langle ri|\vec{\rho}|ri\rangle$ et des charges π : Q_r^{π} ;

- minimisation de cette énergie électrostatique W : détermination des angles ω_F et ω_X (voir schéma page 37).

V.-3 *Détermination des géométries*

Les différents fragments moléculaires se présentant comme des ensembles de liaisons localisées, la détermination de leur géométrie a été effectuée en admettant que :

- les distances R_{rs} égalent les distances calculées à l'aide de la systématique de SCHOMAKER ET STEVENSON (39) ;

- les angles θ_{rst} égalent sensiblement ceux que prévoit le mode d'hybridation, supposé pur, de l'atome s. On obtient ainsi des systèmes d'équations :

- aux distances

$$R_{rs}^2 = (x_r - x_s)^2 + (y_r - y_s)^2 + (z_r - z_s)^2 \qquad 26$$

- aux angles

$$\cos\theta_{rst} = \frac{(x_r-x_s)(x_t-x_s)+(y_r-y_s)(y_t-y_s)+(z_r-z_s)(z_t-z_s)}{R_{rs}\,R_{st}} \qquad 27$$

Dans certains cas : noyau dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane et partie di(éthylènedioxy) du noyau di(éthylènedioxy)-2,5 bicyclo(2,2,2)octane, nous avons constaté l'existence de tensions rendant insoluble le système d'équations dans le cas où l'on emploie les angles θ prévus théoriquement. Nous avons alors admis de légères variations de ces angles en imposant les deux contraintes suivantes :

- conservation de la symétrie générale du fragment ;
- minimisation des incréments $\delta\theta_{rst}$ (méthode des moindres carrés).

Dans le cas de la fonction acide, nous disposions de résultats expérimentaux (40) et nous avons fait appel aux distances et angles qui nous semblaient les plus probables.

Enfin, dans le cas du groupement $CO_2C_2H_5$, il a été tenu compte de libres rotations possibles de certaines liaisons et les positions indiquées sont les positions moyennes.

Tous les résultats sont rassemblés dans les tableaux V-8 à V-11 (pages 47 à 50):

- cas des noyaux BD et BC : les coordonnées des atomes sont : x_r, y_r, z_r et la symétrie des noyaux étudiés permet de déduire des tableaux les coordonnées de tous les atomes :

exemple :
$$x(C_4) = -x(C_1)$$
$$y(C_4) = -y(C_1)$$
$$z(C_4) = z(C_1)$$

- cas des fonctions et substituants : une libre rotation étant possible autour de la liaison avec le noyau nous donnons pour chaque atome r les grandeurs x_r et R_r d'où l'on peut déduire

$$y_r = R_r \cos\omega$$
$$z_r = R_r \sin\omega$$

ω étant l'angle que fait le plan du substituant avec l'axe z'z, dans la position d'équilibre.

La coordonnée x_r est précédée de ± (+ quand le groupement étudié est fonction, donc attaché au C_1 du noyau et - quand le groupement étudié est substituant, donc attaché au C_4 du noyau).

V.-4 Evaluation des charges d'orbitales et détermination de leurs positions

V.-4-1 Positions

Les positions des barycentres des charges d'orbitales ont été calculées de la manière suivante :

- si l'orbitale $|ri\rangle$ est une orbitale p pure (ou si l'atome est un atome d'hydrogène) le centre de gravité est sur le noyau et l'on a :

$$\vec{R}_{ri} = \vec{R}_r$$

$\vec{R}_r$ est le vecteur de position de l'atome r.

$\vec{R}_{ri}$ est le vecteur de position du centre de gravité de l'orbitale.

- si l'orbitale |ri> est une orbitale hybride, il vient :

$$\langle ri|\vec{\rho}|ri\rangle = \vec{R}_r + \Delta\vec{R}_{ri}$$

$\Delta\vec{R}_{ri}$ est le vecteur partant de l'atome r vers l'atome correspondant à la liaison dans laquelle est engagée l'orbitale |ri> ; le module de ce vecteur, variable avec l'hybridation, est calculé comme si l'orbitale |ri> était une combinaison d'orbitales de SLATER.

Les valeurs de $\Delta\vec{R}_{ri}$ (en Angstroëm) sont :

Atome	Hybridation		
	sp^3	sp^2	sp
C	0,41	0,44	0,47
O	0,29	0,32	-
N	-	-	0,39
Br	0,54	-	-

TABLEAU V-7

Les coordonnées des centres de gravité des orbitales sont groupées dans les tableaux V-8 à V-11 (pages 47 à 50).

- atomes des noyaux : x_{ri}, y_{ri} et z_{ri} ;
- atomes des substituants ou groupements fonctionnels : x_{ri} et R_{ri}.

Les remarques faites pour les coordonnées des atomes (page 45) sont valables pour les coordonnées des barycentres des charges d'orbitales.

V.-4-2 Valeurs des charges

V.-4-2-1 Système σ

Les différents systèmes σ ont été étudiés séparément. Les calculs ont été effectués sur UNIVAC 1108. Comme on pouvait le prévoir, les variations avec la substitution sont très faibles. Ainsi, les char

Noyau Dioxo-2,5 Bicyclo(2,2,2)octane

Atomes	x_r	y_r	z_r	x_{ri}	y_{ri}	z_{ri}
C_1 (C_4)	1,288	0	0	1,131 1,169 1,150 1,698	-0,325 0,339 0,009 0	0,195 0,199 -0,386 0
C_2 (C_5)	0,698	-1,221	0,731	0,867 0,258 0,949	-0,872 -1,236 -1,530	0,522 0,735 0,920
C_3 (C_6)	-0,842	-1,272	0,746	-0,432 -0,961 -0,983 -0,977	-1,258 -0,934 -1,270 -1,607	0,742 0,548 1,131 0,553
C_7 (C_8)	0,770	0,033	-1,450	0,908 0,360 0,892 0,921	0,024 0,015 0,381 -0,288	-1,064 -1,450 -1,631 -1,656
O_9 (O_{10})	1,387	-2,069	1,250	1,205 1,478	-1,845 -2,182	1,113 1,319
H_{11} (H_{14})	-1,216	-1,267	1,770			
H_{12} (H_{13})	-1,201	-2,164	0,232			
H_{15} (H_{18})	1,093	0,957	-1,930			
H_{16} (H_{17})	1,170	-0,820	-1,998			

TABLEAU V-8

Noyau Di(éthylènedioxy)-2,5 Bicyclo(2,2,2)octane

Atomes		x_r	y_r	z_r	x_{ri}	y_{ri}	z_{ri}
C_1	(C_4)	1,285	0	0	1,148 1,148 1,148 1,695	-0,333 0,333 0 0	0,196 0,196 -0,386 0
C_2	(C_5)	0,770	-1,252	0,735	0,907 0,360 0,907 0,907	-0,919 -1,252 -1,587 -1,250	0,539 0,735 0,542 1,122
C_3	(C_6)	-0,770	-1,252	0,735	-0,360 -0,907 -0,909 -0,909	-1,252 -0,919 -1,252 -1,589	0,735 0,539 1,121 0,547
C_7	(C_8)	0,770	0	-1,452	0,907 0,360 0,908 0,908	0 0 0,334 -0,334	-1,066 -1,452 -1,645 -1,645
O_9	(O_{13})	1,247	-2,419	0,060	1,150 1,408 1,214	-2,182 -2,575 -2,459	0,197 0,244 -0,099
C_{10}	(C_{14})	2,043	-3,187	0,967	1,815 2,043 1,880 2,426	-2,967 -2,981 -3,560 -3,224	0,707 1,322 1,019 0,824
C_{11}	(C_{15})	2,042	-2,414	2,299	2,042 1,814 1,879 2,424	-2,620 -2,079 -2,644 -2,309	1,944 2,237 2,597 2,403
O_{12}	(O_{16})	1,247	-1,246	2,083	1,150 1,408 1,215	-1,247 -1,483 -1,128	1,810 2,127 2,197
H_{17}	(H_{20})	-1,140	-1,252	1,765			
H_{18}	(H_{19})	-1,140	-2,150	0,235			
H_{21}	(H_{24})	1,140	0,895	-1,974			
H_{22}	(H_{23})	1,140	-0,895	-1,974			
H_{25}	(H_{32})	1,607	-4,187	1,105			
H_{26}	(H_{31})	3,069	-3,286	0,584			
H_{27}	(H_{30})	1,604	-3,031	3,098			
H_{28}	(H_{29})	3,068	-2,131	2,577			

TABLEAU V-9

Fonction ou Substituant

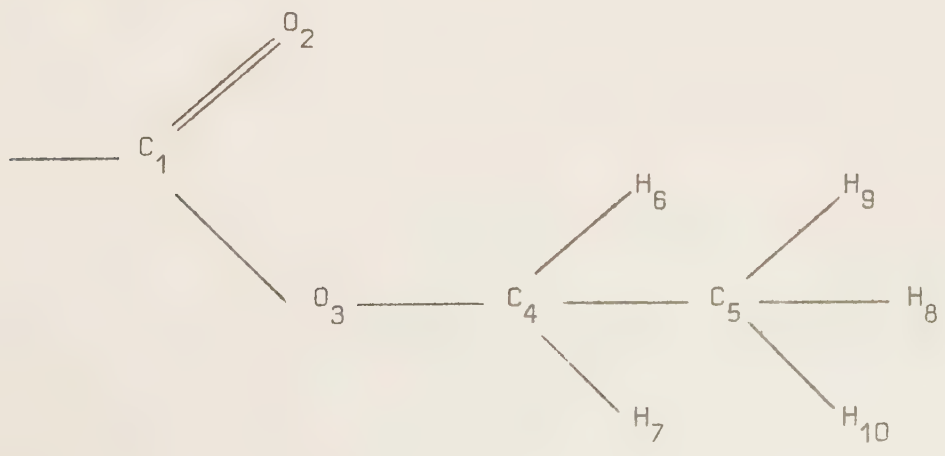
Substituant	Atome	x_r	R_r	x_{ri}	R_{ri}
- H	H	- 2,388	0	- 2,388	0
- Br	Br	- 3,156	0 0	- 2,618 - 3,338	0 0
- C ≡ N	C	- 2,828	0 0	- 2,358 - 3,298	0 0
	N	- 3,948	0 0	- 3,558 - 4,338	0 0
- CO_2H	C	± 2,828	0	± 2,388 ± 3,074 ± 3,048	0 0,365 - 0,381
	= O	± 3,499	0,995	± 3,320 ± 3,588	0,729 1,127
	- O -	± 3,458	- 1,091	± 3,298 ± 3,778 ± 3,298	- 0,814 - 1,091 - 1,368
	H	± 4,418	- 1,091		
- CO_2^-	C	± 2,828	0	± 2,388 ± 3,048 ± 3,048	0 0,381 - 0,381
	O	± 3,453	1,083	± 3,293 ± 3,513	0,806 1,222
	O	± 3,453	- 1,083	± 3,293 ± 3,513	- 0,806 - 1,222

TABLEAU V-10

Substituant	Atome	x_r	R_r	x_{ri}	R_{ri}
$-CO_2C_2H_5$	C_1	± 2,828	0	± 2,388 ± 3,074 ± 3,048	0 0,365 - 0,381
	$= O_2$	± 3,499	0,995	± 3,320 ± 3,588	0,729 1,127
	$- O_3 -$	± 3,458	- 1,091	± 3,298 ± 3,778 ± 3,298	- 0,814 - 1,091 - 1,091
	C_4	± 4,958	- 1,091	± 4,548 ± 5,094 ± 5,096 ± 5,096	- 1,091 - 1,091 - 1,091 - 1,091
	C_5	± 5,468	- 1,091	± 5,332 ± 5,148 ± 5,673 ± 5,673	- 1,091 - 1,091 - 1,091 - 1,091
	H_6 H_7	± 5,328 ± 5,328	- 1,091		
	H_8 H_9 H_{10}	± 4,608 ± 6,018 ± 6,018	- 1,091		

TABLEAU V-11

La numérotation des atomes correspond au schéma ci-dessous



ges σ des groupements CO_2H, CO_2^-, $CO_2C_2H_5$ et en général de tous les substituants, ne varient pas. Les charges des noyaux BD et BC évoluent très légèrement. Pour les deux séries étudiées, nous avons donné les valeurs des charges pour les deux diacides ABDA et ABCA, puis les variations ΔQ de ces charges pour les autres dérivés.

V.-4-2-2 Système π

La détermination des charges des différents systèmes π a nécessité comme nous l'avons déjà dit, un calcul itératif. Quel que soit le noyau auquel la fonction est attachée, nous avons constaté que les charges des différents systèmes π étaient constantes.

L'ensemble des résultats obtenus est consigné dans les tableaux V-12 à V-15 (pages 52 à 55).

V.-5 Minimisation de l'énergie électrostatique. Détermination des angles ω_F et ω_X

V.-5-1 Le modèle employé

Pour une molécule donnée, formée, comme nous l'avons vu, de plusieurs fragments I, J, .. l'énergie électrostatique W peut s'écrire :

$$W = W^0 + \frac{1}{2} \sum'_{I,J} W_{IJ} \qquad 28$$

où :

W^0 représente la partie de l'énergie électrostatique indépendante de la rotation du groupement fonctionnel et du substituant.

W_{IJ} l'interaction électrostatique entre deux fragments dépendant du potentiel $V_{I(\vec{\rho})}$ créé par ce fragment :

$$V_{I(\vec{\rho})} = \sum_{r \in I} \left[\frac{Z_i^*}{|\vec{R_r} - \vec{\rho}|} - \sum_{i \in r} \frac{Q_{ri}}{|\vec{R_r} + \Delta\vec{R_i} - \vec{\rho}|} \right] \qquad 29$$

A grande distance ce potentiel devient celui du dipôle $\vec{\mu}_I$ du fragment et peut s'écrire :

$$V_{I(\rho,\theta,\varphi)} = \frac{\mu_I \cos\theta}{\rho^2} \left[1 + \frac{l_I^2}{8\rho^2} (5\cos^2\theta - 3) + \ldots \right] \qquad 30$$

où l_I est la distance des barycentres G_I^+ et G_I^- des charges positives et négatives.

CHARGES σ DU NOYAU DIOXO— 2,5 BICYCLO(2,2,2)OCTANE

Atome r	Atome i	ABDA	$\bar{A}BDA$	$A\bar{B}DA$	HBDA	$\bar{H}BDA$	CNBDA	$\bar{C}NBDA$	BrBDA	$\bar{B}rBDA$	EBDA	$\bar{E}BDA$	HBDE	CNBDE	BrBDE	EBDE
C_1	C_2 C_6 C_7 Fonction	-0,956 -1,019 -1,025 -0,923		-0,012		-0,012		-0,012		-0,012		-0,012				
C_2	C_1 C_3 O_9	-1,045 -1,065 -0,925			-0,001	-0,001			-0,001	-0,001			-0,001		-0,001	
C_3	C_2 C_4 H_{11} H_{12}	-0,931 -0,974 -1,071 -1,071			-0,015	-0,015			-0,014	-0,014	-0,001	-0,001	-0,015		-0,014	0,001
C_4	C_3 C_5 C_8 Substituant	-1,019 -0,956 -1,025 -0,923	-0,012	-0,012	0,011 0,013 0,011 -0,156	0,011 0,013 0,011 -0,156	-0,004 -0,003 -0,004 -0,036	-0,004 -0,003 -0,004 -0,036	0,001 -0,184	0,001 -0,184	0,001	0,001	0,011 0,013 0,011 -0,156	-0,004 -0,004 -0,004 -0,036	0,001 -0,184	0,001
C_5	C_4 C_6 O_{10}	-1,045 -1,065 -0,925				-0,013			-0,012	-0,012	0,001	0,001	-0,013		-0,012	0,001
C_6	C_1 C_5 H_{13} H_{14}	-0,974 -0,931 -1,071 -1,071			-0,002	-0,002			-0,002	-0,002	0,001		0,001 -0,002	0,001	0,001 -0,002	0,001
C_7	C_1 C_8 H_{15} H_{16}	-0,970 -1,000 -1,068 -1,068		-0,001	-0,001	-0,001 -0,001		-0,001	-0,001	-0,001 -0,001		-0,001	-0,001		-0,001	
C_8	C_4 C_7 H_{17} H_{18}	-0,970 -1,000 -1,068 -1,068	-0,001	-0,001	-0,016	-0,016			-0,015	-0,015			-0,016		-0,015	
O_9	C_2 paires libres	-1,195 -3,898														
O_{10}	C_5 paires libres	-1,195 -3,898			-0,001 -0,002	-0,001 -0,002			-0,002 -0,002	-0,002 -0,002			-0,001 -0,002		-0,002	
H_{11} H_{12}	C_3	-0,923 -0,923			-0,001 -0,001	-0,001 -0,001			-0,001 -0,001	-0,001 -0,001			-0,001 -0,001		-0,001 -0,001	
H_{13} H_{14}	C_6	-0,923 -0,923				-0,001 -0,001			-0,001 -0,001	-0,001 -0,001			-0,001		-0,001 -0,001	
H_{15} H_{16}	C_7	-0,929 -0,929														
H_{17} H_{18}	C_8	-0,929 -0,929							-0,001 -0,001	-0,001 -0,001						

TABLEAU V-12

CHARGES π DU NOYAU DIOXO-2,5 BICYCLO(2,2,2)OCTANE

(constantes pour tous les composés étudiés)

C_2 ou C_5 : -0,565

O_9 ou O_{10} : -1,435

TABLEAU V-12

CHARGES σ DU NOYAU DI(ETHYLENEDIOXY)-2,5 BICYCLO(2,2,2)OCTANE

Atome r	Atome i	ABCA	A^-BCA	A^-BCA^-	CNBCA	$CNBCA^-$	BrBCA	$BrBCA^-$	EBCA	$EBCA^-$	CNBCE	BrBCE	EBCE
C_1	Fonction C_2 C_6 C_7	-0,921 -0,952 -1,019 -1,023		-0,012		-0,012		-0,012		-0,012	0,001	0,001	0,001
C_2	C_1 C_3 O_9 O_{12}	-1,043 -1,064 -0,904 -0,904			0,001		-0,001 0,001 0,001	-0,001 0,001 0,001			0,001	-0,001 0,001	0,001
C_3	C_2 C_4 H_{17} H_{18}	-0,928 -0,973 -1,070 -1,070	-0,001	-0,001			-0,014	-0,014				-0,014	
C_4	C_7 C_5 C_8 Substituant	-1,019 -0,952 -1,023 -0,921	-0,012	-0,012	-0,003 -0,004 -0,004 -0,036	-0,003 -0,004 -0,004 -0,036	0,001 0,001 0,001 -0,183	0,001 0,001 0,001 -0,183	0,001	0,001	-0,003 -0,004 -0,004 -0,036	0,001 0,001 0,001 -0,184	0,001
C_5	C_4 C_6 O_{13} O_{16}	-1,043 -1,064 -0,904 -0,904			-0,001		-0,012 0,001	-0,012 0,001	-0,001	-0,001		-0,012 0,001	0,001
C_6	C_1 C_8 H_{19} H_{20}	-0,973 -0,928 -1,070 -1,070		-0,001		-0,001	-0,001	-0,001 -0,001		-0,001		-0,001	
C_7	C_1 C_8 H_{21} H_{22}	-0,972 -1,000 -1,068 -1,068		-0,001		-0,001	-0,001	-0,001 -0,001		-0,001		-0,001	
C_8	C_4 C_7 H_{23} H_{24}	-0,972 -1,000 -1,068 -1,068	-0,001	-0,001			-0,014	-0,014				-0,014	
O_9	C_2 C_{10} paires libres	-1,193 -1,235 -3,850											
C_{10}	O_9 C_{11} H_{25} H_{26}	-0,852 -0,996 -1,095 -1,095											
C_{11}	C_{10} O_{12} H_{27} H_{28}	-0,996 -0,852 -1,095 -1,095											
O_{12}	C_2 C_{11} paires libres	-1,193 -1,235 -3,850											
O_{13}	C_5 C_{14} paires libres	-1,193 -1,235 -3,850					-0,001 -0,002	-0,001 -0,002				-0,001 -0,002	
C_{14}	O_{13} C_{15} H_{29} H_{30}	-0,852 -0,996 -1,095 -1,095											
C_{15}	O_{14} O_{16} H_{31} H_{32}	-0,996 -0,852 -1,095 -1,095											
O_{16}	C_5 C_{15} paires libres	-1,193 -1,235 -3,850					-0,001 -0,002	-0,001 -0,002				-0,001 -0,002	
H_{17} H_{18}	C_3	-0,925 -0,925											
H_{19} H_{20}	C_6	-0,925 -0,925											
H_{21} H_{22}	C_7	-0,927 -0,927											
H_{23} H_{24}	C_8	-0,927 -0,927					-0,001 -0,001	-0,001 -0,001					
H_{25} H_{26}	C_{10}	-0,898 -0,898											
H_{27} H_{28}	C_{11}	-0,898 -0,898											
H_{29} H_{30}	C_{14}	-0,898 -0,898											
H_{31} H_{32}	C_{15}	-0,898 -0,898											

TABLEAU V-13

CHARGES σ ET π DES SUBSTITUANTS

Substituant	Atome r	Atome i	Q^{σ}_{ri}	Q^{π}_{ri}
H	C_4 (noyau)	H	-1,079	-
	H	C_4 (noyau)	-0,917	-
Br	C_4 (noyau)	Br	-1,107	-
	Br	C_4 (noyau)	-0,989	-
		paires libres	-5,868	-
C≡N	C_4 (noyau)	C	-0,959	-
	C	C_4 (noyau)	-1,072	-
		N	-1,085	-1,541
	N	C	-1,107	-2,459
		paire libre	-1,777	
CO_2^-	C_1(ou C_4) noyau	C	-0,935	
	C	C_1(ou C_4) noyau	-1,067	
		O	-0,979	-0,719
		O	-0,979	
	O	C	-1,141	-1,6405
		paires libres	-3,885	
	O	C	-1,141	-1,6405
		paires libres	-3,885	

TABLEAU V-14

Substituant	Atome r	Atome i	Q^{σ}_{ri}	Q^{π}_{ri}
CO_2H	C_1(ou C_4) noyau	C	-0,923	-
	C	C_1(ou C_4) noyau	-1,073	-
		= O	-0,955	-0,702
		— O —	-0,946	-
	= O	C	-1,165	-1,669
		paires libres	-3,888	-
	— O —	C	-1,165	-
		H	-1,306	-
		paire libre	-1,837	-1,629
	H	— O —	-0,755	

Substituant	Atome r	Atome i	Q^{σ}_{ri}	Q^{π}_{ri}
$CO_2C_2H_5$	(C_1(ou C_4) noyau	C_1	-0,922	-
	C_1	C_1(ou C_4) noyau	-1,073	-
		O_2	-0,955	-0,701
		O_3	-0,934	-
	O_2	C_1	-1,164	-1,667
		paires libres	-3,888	
	O_3	C_1	-1,177	-
		C_4	-1,265	
		paire libre	-1,818	-1,632
	C_4	O_3	-0,840	-
		C_5	-1,039	-
		H_6 et H_7	-2,186	
	C_5	C_4	-0,958	-
		H_8	-1,061	-
		H_9 et H_{10}	-2,122	-
	H_6 et H_7	C_4	-1,802	-
	H_8	C_5	-0,937	-
	H_9 et H_{10}	C_5	-1,874	-

TABLEAU V-15

Mais la distance correspondant aux différents groupements fonctionnels ou substituants n'est pas une grande distance. L'expression 30 n'est alors plus une bonne approximation de l'expression 29. En effet, il est évident que la répulsion exercée sur l'oxygène cétonique du groupement acide par l'oxygène O_9 du noyau, est plus grande que celle exercée par l'oxygène O_{10}.

Notre problème est de déterminer la configuration la plus stable. Il nécessite donc la connaissance des angles ω_F et ω_X correspondant au minimum minimorum de la fonction $W_{(\omega_F,\omega_X)}$. Il est clair que si l'expression 29 permet une bonne évaluation de l'énergie, elle n'est cependant pas d'un maniement commode pour la recherche des meilleurs angles ω_F et ω_X. En effet, les conditions :

$$\left(\frac{\partial W}{\partial \omega_F}\right) = \left(\frac{\partial W}{\partial \omega_X}\right) = 0$$

ne peuvent pas conduire à une résolution analytique mais seulement à une résolution numérique.

Ce calcul numérique est très complexe lorsqu'il n'existe pas de relation entre ω_F et ω_X (cas de $ABDA^-$, par exemple). Nous avons donc mis au point une méthode de recherche semi-empirique du minimum selon le processus classique :

- adoption pour les composés type $ABDA^-$, d'un angle ω_F vraisemblable (à partir des angles ω_F obtenus pour $HBDA^-$, $BrBDA^-$, $CNBDA^-$) ;
- recherche de l'angle ω_X^o tel que $\left(\frac{\partial W}{\partial \omega_X}\right)_{\omega_X^o,\omega_F^n} = 0$
- détermination de ω_F^1 par $\left(\frac{\partial W}{\partial \omega_F}\right)_{\omega_F^1,\omega_X^o} = 0$
- ... jusqu'à convergence.

Cette méthode qui nous permet d'obtenir les angles ω_F et ω_X, étant difficilement applicable à partir de l'équation 29, nous avons cherché à approcher le potentiel $V_{I(\vec{\rho})}$ à l'aide d'une formule simple du type

$$V_{I(\vec{\rho})} = \sum_k \frac{Q_k^*}{|\vec{\rho}_k - \vec{\rho}|}$$

en imposant à la distribution de charge $\{Q_k^*\}$.

- de reproduire à grande distance, exactement le potentiel $V_{I(\vec{\rho})}$, c'est-à-dire, d'avoir le même moment dipolaire ;
- de respecter la symétrie de la région représentée.

Les fragments I sont définis de la façon suivante :

- pour les substituants (ou groupements fonctionnels) : tous les atomes du substituant plus l'orbitale et la fraction de charge nucléaire correspondante du carbone du noyau qui lui est lié ;

- pour les noyaux : tous les atomes du noyau et leurs orbitales à l'exception de celles que l'on a transférées sur le groupement fonctionnel et sur le substituant.

V.-5-2 Application du modèle au noyau

La distribution de charges $\{Q_K^*\}$ équivalentes du noyau est alors définie comme suit :

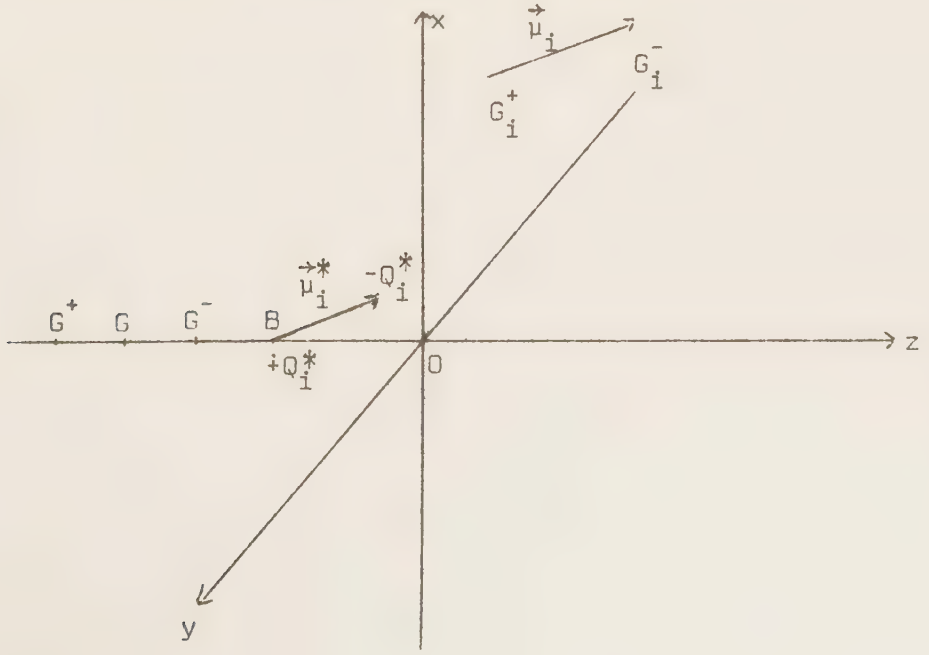
- on calcule le moment $\vec{\mu}_I$ associé à chaque sommet et aux atomes qui lui sont éventuellement attachés. On aura donc pour les huit sommets du noyau

$$\sum_{I=1}^{8} \vec{\mu}_I = \vec{\mu}_N \qquad (\vec{\mu}_N : \text{moment dipolaire du noyau})$$

- à chaque vecteur $\vec{\mu}_I$, on associe un vecteur $\vec{\mu}_I^*$, parallèle à $\vec{\mu}_I$ et tel que sa longueur l_I^* définie par

$$l_I^* = \frac{|\mu_I|}{Q_I^*}$$

soit égale à 1 Å. L'une des extrêmités du vecteur $\vec{\mu}_I^*$ est placée en un point B défini comme le milieu du segment joignant le centre géométrique du noyau au point isoélectrique G (point médian du vecteur $G^+ G^-$).



On obtient ainsi un ensemble de 9 charges (8 charges aux extrémités des $\vec{\mu}^*_I$ et une charge au point B). Le potentiel devient :

$$V^*_{N(\vec{\rho})} = \sum_{k=1}^{9} \frac{Q^*_k}{|\vec{\rho}_k - \vec{\rho}|}$$

et satisfait aux conditions imposées.

Remarque : La perturbation existant sur le noyau dans le cas des composés dissymétriques est introduite à l'aide d'un vecteur équivalent au vecteur

$$\Delta\vec{\mu} = \sum_{ri} \Delta Q_{ri} \vec{R}_{ri}$$

dont le milieu coïncide avec le point B.

V.-5-3 Application du modèle aux substituants et groupements fonctionnels

Une procédure analogue est utilisée. On calcule le moment dipolaire correspondant à chacun des systèmes σ et π et on en déduit un vecteur unitaire dont on fait coïncider le milieu avec le point isoélectrique du système correspondant.

V.-5-4 Cas des charges nettes

Enfin, dans tous les cas où la région fait apparaître une charge nette, cette dernière est placée :

- dans le cas des noyaux : sur le point B ;
- dans le cas de l'ion CO_2^- : sur les deux oxygènes (charge de -0,5 sur chaque oxygène) ;
- dans le cas des autres groupements fonctionnels ou substituants : sur le point isoélectrique.

On obtient ainsi par application de ce modèle les charges et dipôles équivalents suivants : tableaux V-16 à V-20 (pages 59 à 63).

NOYAU DIOXO-2,5 BICYCLO(2,2,2)OCTANE

1) Partie noyau dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane

DIPOLES EQUIVALENTS				
Sommet	μ_x	μ_y	μ_z	ΔQ
C_1	0,41280	-0,04014	0,00645	0,000
C_2	-0,53123	0,71477	-0,43405	-0,128
C_3	-0,11674	-0,19001	0,11004	0,107
C_4	-0,41280	0,04014	0,00645	0,000
C_5	0,53123	-0,71477	-0,43405	-0,128
C_6	0,11674	0,19001	0,11004	0,107
C_7	0,06363	0,00412	-0,08629	0,036
C_8	-0,06363	-0,00412	-0,08629	0,036
Total	0	0	-0,80770	0,030

CHARGES EQUIVALENTES				
i	Q_i	x_i	y_i	z_i
1	0,4148	0,9952	-0,0968	0,1344
2	-0,9907	0,5362	-0,7215	0,5569
3	0,2487	-0,4694	-0,7641	0,5613
4	0,4148	-0,9952	0,0968	0,1344
5	-0,9907	-0,5362	0,7215	0,5569
6	0,2487	0,4694	0,7641	0,5613
7	0,1073	0,5931	0,0384	-0,6854
8	0,1073	-0,5931	-0,0384	-0,6854
9	0,4698	0	0	0,1188

2) Dipôles et charges représentant la perturbation du noyau (composés non symétriques)

DIPOLES EQUIVALENTS				
Composé	$\Delta\mu_x$	$\Delta\mu_y$	$\Delta\mu_z$	ΔQ
EBDA	-0,0009	0,0009	0,0016	0,003
HBDA HBDE	0,0441	0,0230	-0,0351	-0,018
BrBDA BrBDE	0,0385	-0,0032	-0,0057	-0,050
CNBDA CNBDE	0,0138	0,0001	0	-0,012

CHARGES EQUIVALENTES			
Q_i	x_i	y_i	z_i
0,0020 -0,0020	-0,2139 0,2139	0,2139 -0,2139	0,5170 -0,2794
0,0609 -0,0609	0,3621 -0,3621	0,1888 -0,1888	-0,1694 0,4070
0,0391 -0,0391	0,4929 -0,4929	-0,0411 0,0411	0,0457 0,1919
0,0138 -0,0138	0,5000 -0,5000	0,0033 -0,0033	0,1176 0,1200

TABLEAU V-16

NOYAU DI(ETHYLENEDIOXY)-2,5 BICYCLO(2,2,2)OCTANE

1) Partie noyau bicyclo(2,2,2)octane

DIPOLES EQUIVALENTS				
Sommet	μ_x	μ_y	μ_z	ΔQ
C_1	0,41789	-0,02231	0,00856	0,006
C_2	0,21096	-0,21336	0,12578	-0,107
C_3	-0,08915	-0,16723	0,09871	0,109
C_4	-0,41789	0,02231	0,00856	0,006
C_5	-0,21096	0,21336	0,12578	-0,107
C_6	0,08915	0,16723	0,09871	0,109
C_7	0,06079	0	-0,08644	0,034
C_8	-0,06079	0	-0,08644	0,034
Total	0	0	0,23332	0,084

CHARGES EQUIVALENTES				
i	Q_i	x_i	y_i	z_i
1	0,4186	0,9984	-0,0533	-0,0803
2	0,3253	0,6484	-0,6558	0,2859
3	0,2137	-0,4172	-0,7826	0,3613
4	0,4186	-0,9984	0,0533	-0,0803
5	0,3253	-0,6484	0,6558	0,2859
6	0,2137	0,4172	0,7826	0,3613
7	0,1057	0,5753	0	-0,9012
8	0,1057	-0,5753	0	-0,9012
9	-2,0426	0	0	-0,1007

2) Partie di(éthylènedioxy)

Sommet	μ_x	μ_y	μ_z	ΔQ
2	0,1290	-0,1695	0,0985	0,028
5	-0,1290	0,1695	0,0985	0,028

i	Q_i	x_i	y_i	z_i
10	-0,0280	1,6212	-2,2877	1,3356
11	0,2347	1,8960	-2,6488	1,5454
12	-0,2347	1,3464	-1,9266	1,1258
13	0,8803	-1,6212	2,2877	1,3356
14	0,2347	-1,8960	2,6488	1,5454
15	-0,2347	-1,3464	1,9266	1,1258

3) Dipôles et charges représentant la perturbation du noyau (composés non symétriques)

DIPOLES EQUIVALENTS				
Composé	$\Delta\mu_x$	$\Delta\mu_y$	$\Delta\mu_z$	ΔQ
EBCA	-0,0009	0,0009	0,0016	0,003
BrBCA BrBCE	0,0385	-0,0032	-0,0057	-0,050
CNBCA CNBCE	0,0138	0,0001	0	-0,012

CHARGES EQUIVALENTES			
Q_i	x_i	y_i	z_i
0,0020 -0,0020	-0,2139 0,2139	0,2139 -0,2139	0,2975 -0,4969
0,0391 -0,0391	0,4929 -0,4929	-0,0411 0,0411	-0,1738 -0,0276
0,0138 -0,0138	0,5000 -0,5000	0,0033 -0,0033	-0,1019 -0,0995

TABLEAU V-17

FONCTION CO_2H (Série BD)

DIPOLES EQUIVALENTS			
Système	μ_r	μ_x	ΔQ
σ	0,01067	-0,4199	-0,013
π	-1,0704	-0,2152	0

CHARGES EQUIVALENTES			
i	Q_i	R_i	x_i
1	0,4200	-0,0220	2,7648
2	-0,4200	-0,0434	3,7645
3	-0,013	-0,0347	3,2647
1	1,0918	-0,6531	3,2391
2	-1,0918	0,3272	3,4362

FONCTION CO_2H (Série BC)

DIPOLES EQUIVALENTS			
Système	μ_r	μ_x	ΔQ
σ	0,01067	-0,4189	-0,012
π	-1,0704	-0,2152	0

CHARGES EQUIVALENTES			
i	Q_i	R_i	x_i
1	0,4190	-0,0220	2,7618
2	-0,4190	-0,0474	2,7617
3	-0,012	-0,0347	3,7615
1	1,0918	-0,6531	3,2361
2	-1,0918	0,3272	3,4322

FONCTION CO_2^- (Série BD)

DIPOLES EQUIVALENTS			
Système	μ_r	μ_x	ΔQ
σ	0	-0,546	-1,012
π	0	-0,176	0

CHARGES EQUIVALENTES			
i	Q_i	R_i	x_i
1	-0,012	0	3,162
2	0,546	0	2,662
3	-0,546	0	3,662
4	-0,500	1,222	3,513
5	-0,500	-1,222	3,513
6	0,176	0	2,819
7	-0,176	0	3,819

FONCTION CO_2^- (Série BC)

DIPOLES EQUIVALENTS			
Système	μ_r	μ_x	ΔQ
σ	0	-0,546	-1,012
π	0	-0,176	0

CHARGES EQUIVALENTES			
i	Q_i	R_i	x_i
1	-0,012	0	3,159
2	0,546	0	2,659
3	-0,546	0	3,659
4	-0,500	1,222	3,510
5	-0,500	-1,222	3,510
6	0,176	0	2,816
7	-0,176	0	3,816

TABLEAU V-18

FONCTION $CO_2C_2H_5$ (Série BD)

DIPOLES EQUIVALENTS			
Système	μ_r	μ_x	ΔQ
σ	0,0157	-0,3362	-0,015
π	-1,0652	-0,2157	0

CHARGES EQUIVALENTES			
i	Q_i	R_i	x_i
1	-0,015	-0,5222	4,2400
2	0,3366	-0,4989	3,7405
3	-0,3366	-0,5455	4,7394
4	1,0868	-0,6537	3,2385
5	-1,0868	0,3264	3,4369

FONCTION $CO_2C_2H_5$ (Série BC)

DIPOLES EQUIVALENTS			
Système	μ_r	μ_x	ΔQ
σ	0,0165	-0,3385	-0,015
π	-1,0652	-0,2157	0

CHARGES EQUIVALENTES			
i	Q_i	R_i	x_i
1	-0,015	-0,5222	4,2370
2	0,3389	-0,4979	4,7376
3	-0,3389	-0,5465	4,7364
4	1,0868	-0,6537	3,2355
5	-1,0868	0,3264	3,4339

SUBSTITUANT Br (Série BD)

DIPOLES EQUIVALENTS			
Système	μ_r	μ_x	ΔQ
σ	0	0,6623	0,036

CHARGES EQUIVALENTES			
i	Q_i	R_i	x_i
1	0,036	0	-2,9724
2	0,6623	0	-2,4724
3	-0,6623	0	-3,4724

SUBSTITUANT Br (Série BC)

DIPOLES EQUIVALENTS			
Système	μ_r	μ_x	ΔQ
σ	0	0,6598	0,038

CHARGES EQUIVALENTES			
i	Q_i	R_i	x_i
1	0,038	0	-2,969
2	0,6598	0	-2,469
3	-0,6598	0	-3,969

TABLEAU V-19

SUBSTITUANT H (Série BD)

DIPOLES EQUIVALENTS			
Système	μ_r	μ_x	ΔQ
σ	0	0,3459	0,004

CHARGES EQUIVALENTES			
i	Q_i	R_i	x_i
1	0,004	0	-1,9265
2	0,3459	0	-1,4265
3	-0,3459	0	-2,4265

SUBSTITUANT - C ≡ N (Série BD)

DIPOLES EQUIVALENTS			
Système	μ_r	μ_x	ΔQ
σ	0	0,5938	0
π	0	0,5141	0

CHARGES EQUIVALENTES			
i	Q_i	R_i	x_i
1	0,5938	0	-2,6808
2	-0,5938	0	-3,6808
3	0,5141	0	-2,9523
4	-0,5141	0	-3,9523

SUBSTITUANT - C ≡ N (Série BC)

DIPOLES EQUIVALENTS			
Système	μ_r	μ_x	ΔQ
σ	0	0,5928	0,001
π	0	0,5152	0

CHARGES EQUIVALENTES			
i	Q_i	R_i	x_i
1	0,001	0	-3,1778
2	0,5928	0	-2,6778
3	-0,5928	0	-3,6778
4	0,5152	0	-2,9493
5	-0,5152	0	-3,9493

TABLEAU V-20

V.-5-5 Résultats obtenus

Les angles ω_F et ω_X, précédemment définis, et correspondant à la valeur minimale de la quantité

$$\frac{1}{2} \sum'_{I,J} W_{IJ}$$

ont été déterminés suivant la méthode indiquée précédemment.

On obtient les résultats suivants :

Substituant X =	Série XBDA		Série XBDA⁻		Série XBCA		Série XBCA⁻	
	ω_F	ω_X	ω_F	ω_X	ω_F	ω_X	ω_F	ω_X
H	143	0	34	0	322	0	116	0
CN	138	0	34	0	327	0	116	0
Br	138	0	34	0	326	0	116	0
A	131	229	34	222	304	56	116	37
A^-	-	-	35	325	-	-	117	243
E	131	228,40	34	222	304	55,10	116	37

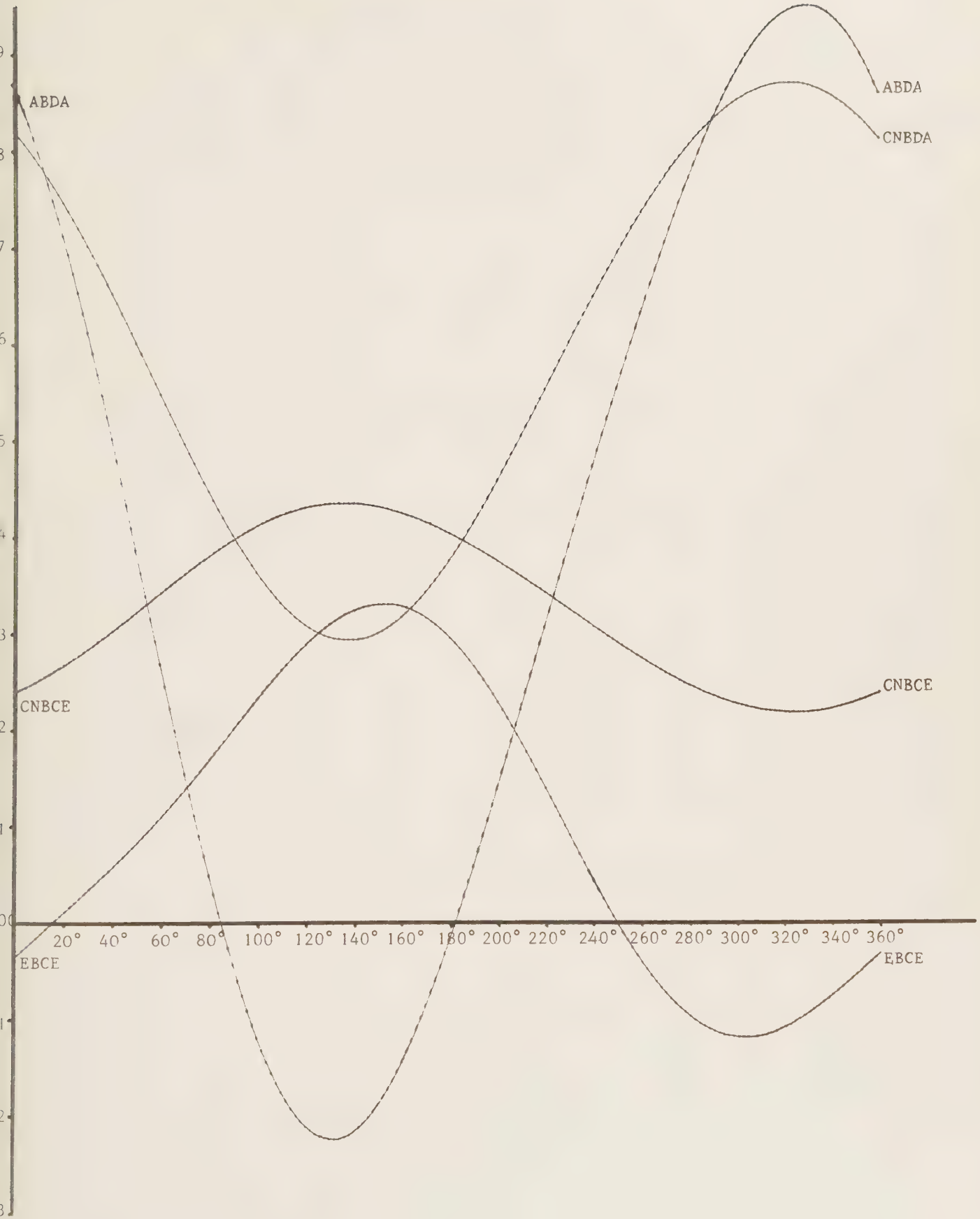
TABLEAU V-21

Les courbes de la page suivante représentent la variation de $\frac{1}{2} \sum'_{I,J} W_{IJ}$ en fp,c-tion des angles ω pour les composés ABDA, CNBDA, EBCE, CNBCE.

Remarque : Le modèle que nous proposons est donc susceptible de présenter un certain nombre de variantes. Nous avons utilisé l'une d'entre elles, en la spécialisant pour le calcul des charges électriques et de la configuration moléculaire.

Il faut remarquer que cette version ne permet malheureusement pas le calcul des énergies avec une précision suffisante pour évaluer des quantités aussi petites que les σ'_X.

La comparaison des moments dipolaires calculés et observés nous permettra d'évaluer la précision de cette méthode de traitement de grosses molécules, méthode finalement assez simple et économique.


ABDA
ABDA
CNBDA
CNBCE
CNBCE
EBCE
EBCE
20° 40° 60° 80° 100° 120° 140° 160° 180° 200° 220° 240° 260° 280° 300° 320° 340° 360°

V.-6 *Interprétation des moments dipolaires*

Le moment dipolaire d'une molécule F-N-X, où F est un groupement fonctionnel (CO_2H - $CO_2C_2H_5$), X un substituant (CO_2H, $CO_2C_2H_5$, H, CN, Br), N un noyau (dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane ou di(éthylènedioxy)-2,5 bicyclo (2,2,2)octane)s'évalue maintenant à l'aide de l'expression :

$$\overrightarrow{\mu_{FNX}} = \overrightarrow{\mu_F} + \overrightarrow{\mu_N} + \overrightarrow{\mu_X} + \overrightarrow{\Delta\mu_{N(FX)}}$$

et ses composantes sont :

$$\mu_{FNX(x)} = \mu_{F(x)} + \mu_{N(x)} + \mu_{X(x)} + \Delta\mu_{N(FX)(x)}$$

$$\mu_{FNX(y)} = \mu_{F(r)} \sin\omega_F + \mu_{N(y)} + \mu_{X(r)} \sin\omega_X + \Delta\mu_{N(FX)(y)}$$

$$\mu_{FNX(z)} = \mu_{F(r)} \cos\omega_F + \mu_{N(z)} + \mu_{X(r)} \cos\omega_X + \Delta\mu_{N(FX)(z)}$$

d'où l'on obtient pour les différentes composantes (valeurs en Debye) :

		$\mu_{(x)}$	$\mu_{(y)}$	$\mu_{(z)}$
μ_N	noyau BD	0	0	-3,8770
	noyau BC	0	0	2,3534
$\Delta\mu_{N(FX)}$ (composés dissymétriques)	H	0,2117	0,1104	-0,1685
	CN	0,0662	0,0005	0
	Br	0,1848	-0,0154	-0,0274
	E	-0,0043	0,0043	0,0077

	Série	Substituant	$\mu_{X(x)}$	$\mu_{X(r)}$
μ	BD	H	1,6603	0
		CN	5,3179	0
		Br	3,1790	0
		A	-3,0485	-5,0866
		E	-2,6491	-5,0376
	BC	CN	5,3184	0
		Br	3,1670	0
		A	-3,0437	-5,0866
		E	-2,6602	-5,0338

TABLEAU V-22

COMPARAISON DES MOMENTS DIPOLAIRES CALCULES ET EXPERIMENTAUX

	ω_F	ω_X	$\mu_{(x)}$	$\mu_{(y)}$	$\mu_{(z)}$	μ_{calc}	μ_{exp}
HBDA	143	0	-1,18	-2,95	0,02	3,18	2,66
CNBDA	138	0	2,34	-3,40	-0,10	4,13	4,78
BrBDA	138	0	0,31	-3,42	-0,12	3,44	3,31
ABDA	131	229	0	0	2,80	2,80	3,12
EBDA	131	228,40	-0,40	-0,07	2,80	2,84	3,13
HBDE	142	0	-0,78	-2,99	-0,08	3,09	2,77
CNBDE	138	0	2,74	-3,37	-0,13	4,34	4,45
BrBDE	138	0	0,72	-3,39	-0,16	3,46	3,09
EBDE	131	229	0	0	2,73	2,73	3,25
CNBCA	327	0	2,34	2,77	-1,91	4,10	4,13
BrBCA	326	0	0,31	2,83	-1,89	3,42	2,92
ABCA	304	56	0	0	-3,34	3,34	3,13
EBCA	304	55,10	-0,40	0,09	-3,36	3,39	2,74
CNBCE	324	0	2,66	2,96	-1,72	4,34	4,03
BrBCE	326	0	0,70	2,80	-1,85	3,43	3,72
EBCE	302	58	0	0	-2,98	2,98	2,98

TABLEAU V-23

La comparaison des résultats théoriques et expérimentaux des moments dipolaires nous donne

erreur moyenne : 0,30 D

écart quadratique moyen : 0,38 D

erreur probable : 0,25 D

L'accord entre la théorie et l'expérience est donc bon et nous pouvons en déduire que notre modèle théorique qui est un modèle relativement simple, pouvant s'appliquer à de très grosses molécules du fait de la possibilité de concentration en "dipôles et charges équivalentes" donne des résultats finalement très acceptables.

V.-7 Interprétation des pK

L'application à nos systèmes de la relation de TAFT-HAMMETT, sous les formes déterminées par C.R. GUERILLOT, (14) s'écrit :

$$pK_H - pK_X = -\frac{1}{2,303RT}\left(1 + K\phi_{(T,D,\kappa..)}\right)D_H^X \Delta H_e + \frac{1}{2,303\,R}\left(D_H^X \Delta S_T + D_H^X \Delta S_R\right)$$

$$= \rho\sigma'_X + \delta E_s \qquad 32$$

avec

$$\rho = \frac{1}{2,303RTu}\left(1 + K\phi_{(T,D,\kappa..)}\right)$$

$$\sigma'_X = -\,u\, D_H^X \Delta H_e$$

$$\delta E_s = \frac{1}{2,303\,R}\left(D_H^X \Delta S_T + D_H^X \Delta S_R\right) = \delta_T + \delta_R \qquad 33$$

La vérification de la relation de TAFT-HAMMETT pour les acides de nos deux séries nous oblige à connaître les termes σ'_X et δE_s.

C.R. GUERILLOT a montré que, dans le cas d'une réaction

$$H - A + B \rightarrow C - H \rightarrow D - H + E$$

vérifiant une relation de type TAFT-HAMMETT et satisfaisant à la condition portant sur les modes de vibration, les termes entrant dans la quantité δE_s pouvaient se mettre sous la forme :

$$D_H^X \Delta S_T = \frac{3}{2} R \operatorname{Log} \frac{(m_a+m_b+m_x)\,(m_a+1)}{(m_a+m_b+1)\,(m_a+m_x)} \qquad 34$$

en notant :

m_a+1 la masse de A - H

$m_a + m_x$ la masse de A - X

$m_a + m_b+1$ la masse de C - H

$m_a+m_b+m_x$ la masse de C - X

$$D_H^X \Delta S_R = \frac{1}{2} R \text{ Log } \frac{(I_{xx} I_{yy} I_{zz})_{CX} (I_{xx} I_{yy} I_{zz})_{AH}}{(I_{xx} I_{yy} I_{zz})_{AX} (I_{xx} I_{yy} I_{zz})_{CH}} \quad \frac{\lambda_{AX} \lambda_{CH}}{\lambda_{CX} \lambda_{AH}} \qquad 35$$

en notant

$$I_{xx} = \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2)$$

$$I_{yy} = \sum_i m_i (x_i^2 + z_i^2)$$

$$I_{zz} = \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2)$$

λ : est le nombre de LUDLOFF (41) qui représente le nombre de directions équivalentes dans la molécule étudiée.

Nous voyons que la détermination des angles de rotation du groupement fonctionnel et du substituant rend possible le calcul des moments d'inertie intervenant dans le terme $D_H^X \Delta S_R$.

Par ailleurs, nous avons vu que malheureusement la précision des calculs de charges électroniques était insuffisante pour déterminer les constantes σ'_X, il nous faut donc chercher dans la littérature des valeurs pour ces constantes.

V.-7-1 Choix des constantes σ'_X

Il existe actuellement plusieurs échelles de corrélation pour les effets de substituant (σ_m, σ_p, σ_I ...). Pour le cas qui nous intéresse, nous devons employer les valeurs de σ'_X, constante représentant l'influence du substituant en série du bicyclo(2,2,2)octane.

Si nous nous reportons aux travaux de J.D. ROBERTS, W.T. MORELAND (9) et C.F. WILCOX, J.S. McINTYRE (42) nous obtenons la série des valeurs expérimentales suivantes :

X	CN	Br	CO_2Et	CO_2H	CO_2^-
σ'_X	0,58	0,45	0,30	0,25	-0,12

Ces valeurs sont obtenues à partir des constantes de dissociation ionique des acides bicyclo(2,2,2)octane carboxyliques substitués en position -4, en solution dans le mélange eau-éthanol à 50 p.100 en volume.

Remarquons que toutes ces valeurs, sauf celle correspondant à l'ion CO_2^-, vérifient les relations empiriques de TAFT (43).

Il y a, en effet, dans la littérature,un profond désaccord quant à la valeur de $\sigma_{CO_2^-}$. On trouve, par exemple (44)

σ_m : -0,05, -0,14, 0,021, -0,10, 0,075, 0,104
σ_p : 0,16, -0,05, 0,04, 0,132.

Il est donc impossible, à partir et de ces données et des relations empiriques de TAFT, d'obtenir une valeur cohérente pour $\sigma'_{CO_2^-}$.

En 1960, S. SIEGEL et J.M. KOMARNY (45) ont étudié la dissociation d'acides cyclohexane carboxyliques trans-substitués en position -4 et ont ainsi déterminé une nouvelle série de constantes σ" se rapportant à ces acides. Ils ont, de plus, établi la relation suivante :

$$\sigma'' = 0{,}76\ \sigma'$$

relation qui nous permet d'obtenir, à partir de leurs résultats expérimentaux une valeur de -0,34 pour $\sigma'_{CO_2^-}$. Nous adoptons donc, pour nos deux séries, le système suivant :

X	H	CN	Br	CO_2Et	CO_2H	CO_2^-
σ'	0	0,58	0,44	0,30	0,25	-0,34

TABLEAU V-24

V.-7-2 Calcul des δE_s

Nous avons vu (formule 33 page 68) que le paramètre δE_s pouvait se mettre sous la forme

$$\delta E_s = \delta_T + \delta_R$$

V.-7-2-1 Calcul de δ_T

Si pour nos molécules, nous appelons :

M_N : la masse du noyau
M_X : la masse du substituant
M_A : la masse du groupement CO_2H
M_A^- : la masse du groupement CO_2^-

nous pouvons écrire :

$$\delta_T = \frac{1}{2,303\ R}\ D_H^X\ \Delta S_T = \frac{1,5}{2,303}\ \text{Log}\ \frac{(M_N+M_X+M_A^-)(M_N+M_A+1)}{(M_N+M_X+M_A)\ (M_N+M_A^-+1)}$$

d'où les résultats :

X	δ_T(série BD)	δ_T(série BC)
H	0,0000	0,0000
CN	0,0004	0,0002
Br	0,0011	0,0005
$CO_2C_2H_5$	0,0010	0,0005
CO_2H	0,0007	0,0003
CO_2^-	0,0007	0,0003

TABLEAU V-25

On remarque que les quantités obtenues sont très faibles, largement inférieures aux erreurs expérimentales et donc négligeables.

V.-7-3 Calcul de δ_R

De la même façon,dans le cas de nos molécules, nous pouvons poser :

$$\delta_R = \frac{1}{2,303\ R}\ D_H^X\ \Delta S_R = \frac{0,5}{2,303}\ \text{Log}\ \frac{(I_{xx}I_{yy}I_{zz})_{XA^-}(I_{xx}I_{yy}I_{zz})_{HA}}{(I_{xx}I_{yy}I_{zz})_{XA}\ (I_{xx}I_{yy}I_{zz})_{HA^-}}\ \frac{\lambda_{XA}\lambda_{HA^-}}{\lambda_{XA^-}\lambda_{HA}}$$

Le nombre de LUDLOFF λ , dans notre étude,est égal à 1,mises à part les deux molécules totalement symétriques A^-BDA^- et A^-BCA^- où $\lambda = 2$. Nous obtenons :

- Tableau V-26 : pour chaque fragment (noyau, substituant, groupement fonctionnel) :sa masse et les coordonnées du centre de gravité G ;

- Tableau V-27 : pour chaque composé : masse, coordonnées du centre de gravité G, composantes du moment d'inertie I_{xx}, I_{yy}, I_{zz} et valeur du moment d'inertie.

- Tableau V-28 : valeur de δ_R.

Noyau	M	G_x	G_y	G_z
BD	136	0	0	0,2706
BC	224	0	0	0,7064
Substituant	**M**	**G_R**	**G_X(BD)**	**G_X(BC)**
H	1	0	- 2,3880	- 2,3850
CN	26	0	- 3,4311	- 3,4281
Br	79,91	0	- 3,1580	- 3,1550
CO_2Et	73	- 0,4545	± 4,0775	± 4,0745
CO_2H	45	- 0,0584	± 3,3259	± 3,3229
CO_2^-	44	0	± 3,2825	± 3,2795

TABLEAU V-26

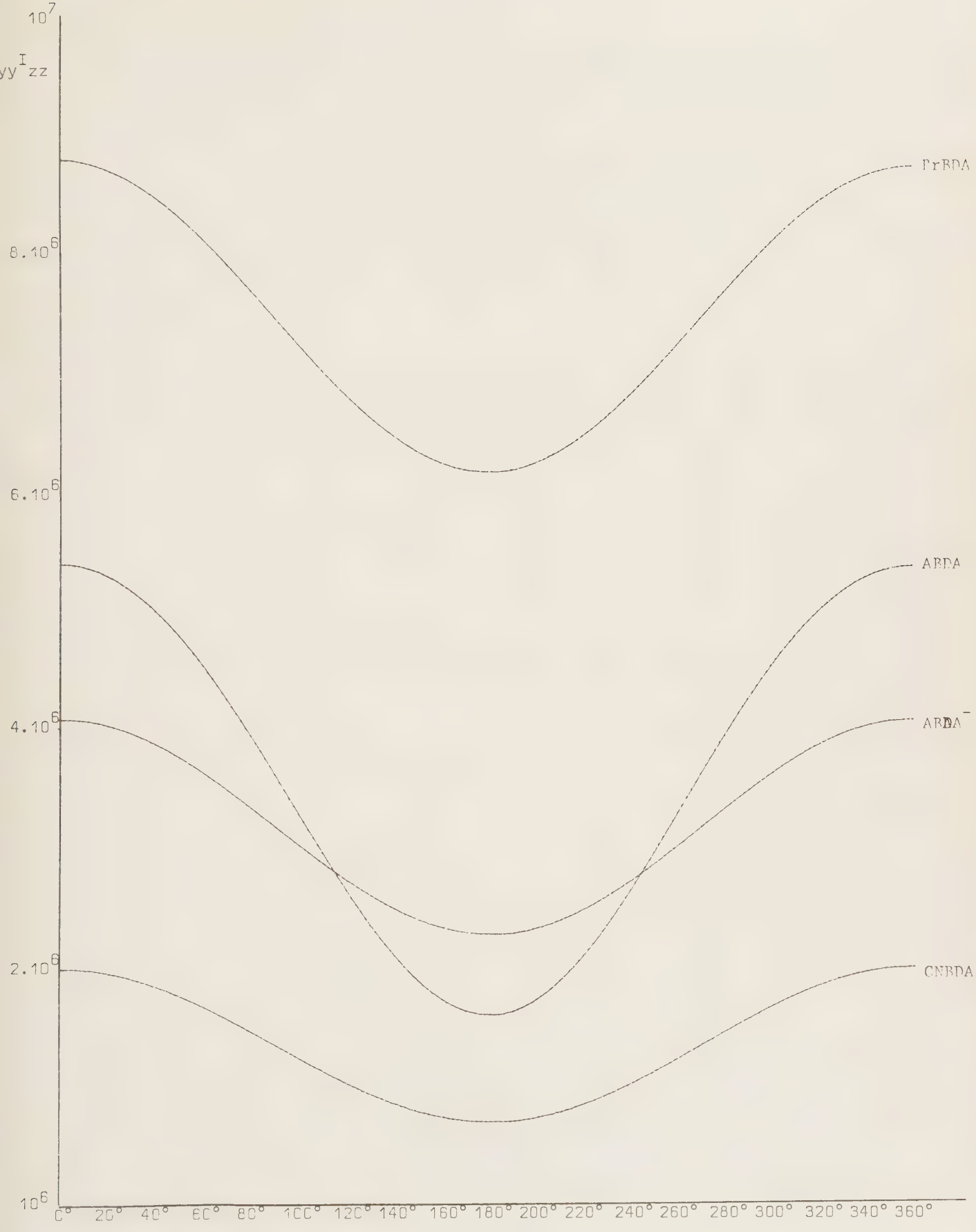
Le tableau V-27 est page 73, d'où l'on tire

Composés XBDA XBCA	$\frac{(I_{xx}I_{yy}I_{zz})_{XA}}{(I_{xx}I_{yy}I_{zz})_{XA}} \cdot \frac{\lambda_{XA}}{\lambda_{XA}}$ = DX		Log $\frac{DX}{DH}$		δ_R	
X =	Série Dioxo	Série Diacétal	Série Dioxo	Série Diacétal	Série Dioxo	Série Diacétal
H	1,2752	0,7886	0	0	0	0
CN	1,1296	0,8543	-0,1213	0,0800	-0,03	0,02
Br	1,0450	0,9042	-0,1991	0,1367	-0,04	0,03
CO_2Et	0,9026	1,0406	-0,3456	0,2773	-0,08	0,06
CO_2H	1,0533	0,9219	-0,1912	0,1562	-0,04	0,03
CO_2^-	0,5444	0,4394	-0,8512	-0,5849	-0,18	-0,13

TABLEAU V-28

Composés	M	G_x	G_y	G_z	I_{xx}	I_{yy}	I_{zz}	$(I_{xx}I_{yy}I_{zz})10^{-6}$
HBDA	182	0,8092	-0,0087	0,2137	1,787	386,041	384,337	0,265
$HBDA^-$	181	0,7847	0	0,2033	2,476	370,801	368,325	0,338
CNBDA	207	0,2921	-0,0085	0,1872	2,842	788,987	786,253	1,763
$CNBDA^-$	206	0,2681	0	0,1787	3,384	768,756	765,372	1,991
BrBDA	260,91	-0,3936	-0,0067	0,1485	4,344	1258,581	1254,352	6,857
$BrBDA^-$	259,91	-0,4152	0	0,1416	4,748	1230,963	1226,216	7,163
EBDA	254	-0,5827	0,0899	0,2384	8,706	1627,480	1631,714	23,119
$EBDA^-$	253	-0,6056	0,0877	0,2429	8,161	1598,347	1599,792	20,867
ABDA	226	0	0	0,1781	3,098	998,468	995,720	3,080
$ABDA^-$	225	-0,0233	0,0078	0,1722	3,423	975,110	971,797	3,244
A^-BDA^-	224	0	0	0,1643	3,912	952,095	948,183	3,532
HBCA	270	0,5450	0,0060	0,5784	21,598	443,920	432,420	4,050
$HBCA^-$	269	0,5276	0	0,5682	18,699	422,745	404,046	3,194
CNBCA	295	0,2048	0,0049	0,5289	29,398	819,416	790,095	19,033
$CNBCA^-$	294	0,1876	0	0,5382	26,613	795,035	768,422	16,259
BrBCA	348,91	-0,2936	0,0042	0,4473	42,125	1303,308	1261,267	69,246
$BrBCA^-$	347,91	-0,3094	0	0,4548	39,810	1274,139	1234,329	62,609
EBCA	342	-0,4325	-0,0732	0,4029	69,669	1706,072	1653,239	196,504
$EBCA^-$	341	-0,4491	-0,0586	0,3863	74,795	1686,868	1620,656	204,478
ABCA	314	0	0	0,4946	35,283	1028,822	993,961	36,081
$ABCA^-$	313	-0,0172	-0,0051	0,4988	34,034	1004,893	970,953	33,207
A^-BCA^-	312	0	0	0,5072	31,527	977,977	946,451	29,181

TABLEAU V-27


10^7
$I_{yy}I_{zz}$
8.10^6
6.10^6
4.10^6
2.10^6
10^6
PrBDA
ARDA
ARDA⁻
CNBDA
0° 20° 40° 60° 80° 100° 120° 140° 160° 180° 200° 220° 240° 260° 280° 300° 320° 340° 360°

Nous avons tracé,pour quelques composés (CNBDA, BrBDA, ABDA, $ABDA^-$), les courbes représentatives de la variation du moment d'inertie en fonction de la rotation du groupement fonctionnel (voir page précédente).

V.-7-4 Interprétation de la relation de HAMMETT

On peut interpréter nos mesures de pK selon la technique habituelle, celle qui consiste à employer les σ' déterminés (voir tableau V-24), ainsi que l'équation : $pK_H - pK_X = \rho\sigma'_X$

On obtient :

τ		Série Saturée	Série Dioxo	Série Diacétal
50	ρ	1,41	0,862	1,062
	pK_{Ho}	6,75	4,98	6,35
	$\lvert pK_H - pK_{Ho} \rvert$	0,04	0,07	-
	r	0,972	0,981	0,990
	s	0,08	0,10	0,05
	n^{bre} de points	7	6	5
60	ρ		1,016	1,178
	pK_{Ho}		5,38	6,77
	$\lvert pK_H - pK_{Ho} \rvert$		0,09	-
	r		0,979	0,993
	s		0,12	0,05
	n^{bre} de points		6	5
70	ρ		1,146	1,300
	pK_{Ho}		5,79	7,22
	$\lvert pK_H - pK_{Ho} \rvert$		0,09	-
	r		0,978	0,990
	s		0,13	0,07
	n^{bre} de points		6	5

TABLEAU V-29

V.-7-5 Interprétation de la relation 32

On fait un calcul identique au précédent, en faisant intervenir les contributions dues aux δ_R (les δ_T étant, nous l'avons vu, négligeables).

τ		Série Dioxo	Série Diacétal
50	ρ	0,738	0,877
	pK_{Ho}	4,89	6,30
	$\lvert pK_H - pK_{Ho} \rvert$	0,01	-
	r	0,998	0,972
	s	0,04	0,05
	n^{bre} de points	6	5
60	ρ	0,841	0,992
	pK_{Ho}	5,30	6,73
	$\lvert pK_H - pK_{Ho} \rvert$	0,01	-
	r	0,991	0,978
	s	0,04	0,07
	n^{bre} de points	6	5
70	ρ	1,022	1,115
	pK_{Ho}	5,71	7,18
	$\lvert pK_H - pK_{Ho} \rvert$	0,01	-
	r	0,986	0,981
	s	0,06	0,08
	n^{bre} de points	6	5

TABLEAU V-30

V.-7-6 Conclusion. Examen des divers facteurs statistiques

V.-7-6-1 Facteurs r et s

L'application des relations de HAMMETT et 32 nous permet d'obtenir pour ces facteurs dans les deux séries, les résultats consignés dans le tableau suivant :

τ	Série et Relation / Facteur	DIOXO		DIACETAL		Saturée
		HAMMETT	32	HAMMETT	32	HAMMETT
50	r	0,981	0,998	0,990	0,972	0,972
	s	0,10	0,04	0,05	0,05	0,08
60	r	0,979	0,991	0,993	0,978	
	s	0,12	0,04	0,05	0,07	
70	r	0,978	0,986	0,990	0,981	
	s	0,13	0,06	0,07	0,08	

TABLEAU V-31

Une référence aux critères de JAFFE, critères selon lesquels le coefficient de régression r doit être supérieur à 0,95 et la déviation standard s inférieure à 0,15, nous permet d'admettre que :

- les dérivés de la série du bicyclo(2,2,2)octane vérifient bien la relation de HAMMETT ;

- les dérivés de la série du dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2) octane, tout comme les dérivés de la série du di(éthylènedioxy)-2,5 bicyclo (2,2,2)octane vérifient bien, également, les relationsde HAMMETT et 32.

Pour la série dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane nous constatons que les deux facteurs r et s sont nettement meilleurs lorsqu'on applique la relation 32 faisant intervenir les δE_s calculés. Ainsi l'influence des δE_s dans le cas des dérivés *ne vérifiant pas la condition de colinéarité des centres de gravité* est loin d'être négligeable.

Inversement pour la série di(éthylènedioxy)-2,5 bicyclo(2,2,2)octane les facteurs r et s sont meilleurs si on applique la rela-

tion de HAMMETT. Ceci est, en fait, assez compréhensible si l'on fait état des deux particularités suivantes :

1) l'absence du dérivé non substitué dans cette série, absence qui améliore anormalement les résultats (accroissement de la valeur de r et diminution de la valeur de s) ;

2) la moindre influence dans cette série des δE_s. Ceux-ci sont, en effet, essentiellement des termes inertiels et ils sont diminués du fait de la trop grande valeur de la masse du noyau di(éthylènedioxy)-2,5 bicyclo(2,2,2)octane comparativement à la valeur de la masse du substituant et de la masse du groupement fonctionnel.

V.-7-6-2 Valeur de $|pK_H - pK_{Ho}|$

Ce terme représente la valeur absolue de la différence entre le pK_H mesuré et la valeur moyenne du pK calculé pour le dérivé non substitué (pK_{Ho}) :

Valeur de $|pK_H - pK_{Ho}|$

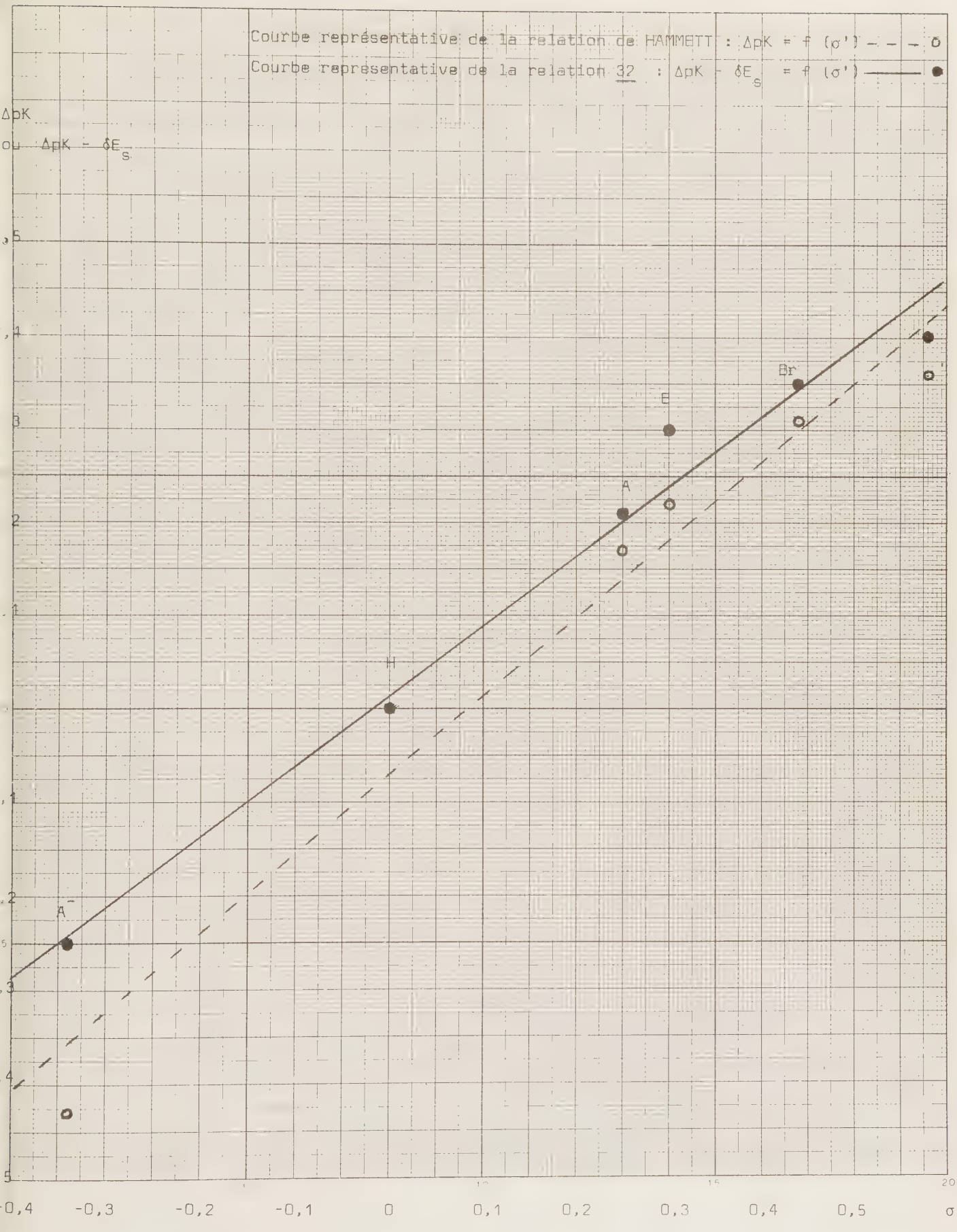
τ	Série Saturée Relation de HAMMETT	Série Dioxo Relation de HAMMETT	Série Dioxo Relation 32
50	0,04	0,07	0,01
60		0,09	0,01
70		0,09	0,01

TABLEAU V-32

Le tableau ci-dessus montre que les résultats obtenus pour les acides de la série dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane sont bien meilleurs par application de la relation 32 et sont alors comparables au résultat obtenu pour les acides de la série du bicyclo(2,2,2)octane par application de la relation de HAMMETT.

Les courbes suivantes ($\Delta pK - \delta E_s$ et ΔpK en fonction de σ'_X, dans le cas de la série dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane avec un taux hydroalcoolique de 50) illustrent bien la différence entre les deux interprétations proposées.

Nous ne pouvons malheureusement pas appliquer à la série du di(éthylènedioxy)-2,5 bicyclo(2,2,2)octane l'essai sur la valeur de $|pK_H - pK_{Ho}|$ en raison de notre insuccès à réaliser la synthèse du dérivé non substitué.



LES PAPIERS CANSON - FRANCE

Il est cependant possible, à partir de nos résultats expérimentaux et des relations de HAMMETT et 32, de calculer une valeur moyenne du pK du dérivé non substitué de la série di(éthylènedioxy)-2,5 bicyclo(2,2,2) octane.

Nous pouvons, en effet, écrire :

$$pK_{H(BD)} = pK_{X(BD)} + \rho\,\sigma'_X + \delta E_{s(BD)} \qquad 36$$

$$pK_{H(BC)} = pK_{X(BC)} + \rho'\sigma'_X + \delta E_{s(BC)} \qquad 37$$

ce qui donne une fois retranché 36 de 37 et effectuée la moyenne pour les différents substituants :

$$pK_{H(BC)} = pK_{H(BD)} + \frac{1}{5}\ \Sigma\ pK_{X(BC)} - pK_{X(BD)} + \delta E_{s(BC)} - \delta E_{s(BD)} \qquad 38$$

- Par application de la relation de HAMMETT à l'expression 38, nous avons

$$pK_{H(BC)} = pK_{H(BD)} + \frac{1}{5}\ \Sigma\ pK_{X(BC)} - pK_{X(BD)}$$

et nous trouvons pour les trois taux hydroalcooliques employés, une valeur moyenne du pK du dérivé non substitué de la série : $\overline{pK_H}$, valeur que l'on peut comparer à celle du pK_{Ho} obtenu précédemment (voir tableau V-29 page 75).

τ	$\frac{1}{5}\ \Sigma\ pK_{X(BC)} - pK_{X(BD)}$	$\overline{pK_H}$	pK_{Ho}
50	1,30	6,21	6,35
60	1,33	6,62	6,77
70	1,37	7,07	7,22

TABLEAU V-33

- Par application de la relation 32 à l'expression 38 (la différence $\delta E_{s(BC)} - \delta E_{s(BD)}$ intervenant cette fois) nous avons :

τ	$\frac{1}{5}\ \Sigma\ pK_{X(BC)} - pK_{X(BD)} + \delta E_{s(BC)} - \delta E_{s(BD)}$	$\overline{pK_H}$	pK_{Ho}
50	1,43	6,34	6,30
60	1,46	6,75	6,73
70	1,50	7,20	7,18

TABLEAU V-34

La comparaison des tableaux V-33 et V-34 souligne une fois de plus l'avantage que nous avons à utiliser la relation 32 (donc l'influence des δE_s de la théorie de GUERILLOT) sur la relation de HAMMETT.

En conclusion, l'étude des trois termes statistiques r, s et $|pK_H - pK_{Ho}|$ (en admettant que l'on puisse considérer ce dernier terme comme un terme statistique) nous montre que :

- en série dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane : les trois termes statistiques sont améliorés sous l'effet de l'intervention des δE_s ;

- en série di(éthylènedioxy)-2,5 bicyclo(2,2,2)octane les termes r et s ne sont pas améliorés, ce qui est expliqué par l'absence de dérivé non substitué. En revanche, l'étude sur la valeur statistique calculée du $\overline{pK_H}$ est nettement en faveur de la relation 32.

Nous pouvons en déduire que, pour nos deux séries, et en nous appuyant sur les résultats de J.D. ROBERTS en série saturée, la théorie de GUERILLOT est bien vérifiée.

CONCLUSION

Les résultats essentiels de ce travail, consacré à une étude physicochimique et théorique d'acides des séries dioxo-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylique et di(éthylènedioxy)-2,5 bicyclo(2,2,2)octane carboxylique et des esters éthyliques correspondants, peuvent se résumer de la façon suivante :

1°) La préparation dans les deux séries d'acides et d'esters substitués par les groupements : C≡N, Br, $CO_2C_2H_5$, CO_2H, bien que posant de délicats problèmes de rendements, a pu être effectuée, à l'aide de méthodes classiques. Remarquons que certains essais ont été infructueux, en particulier les essais de préparation dans les deux séries de dérivés substitués par le groupement $-NH_2$, et surtout les essais de préparation du dérivé non substitué de la série "di(éthylènedioxy)".Ce dernier échec est d'autant plus regrettable qu'il nous a empêché de faire une interprétation complète de nos résultats physicochimiques.

2°) L'étude physicochimique a consisté en deux séries de mesures

- mesure des moments dipolaires dans le dioxanne, et pour quelques produits dans le tétrachlorure de carbone quand la solubilité le permettait.

- mesure des forces acides dans trois mélanges hydroalcooliques à la température de 298°K, et vérification de la non variation de la force acide en fonction de la température.

3°) L'étude théorique a eu pour objet essentiel de vérifier certaines hypothèses avancées en 1960 par C.R. GUERILLOT dans le cadre d'une interprétation de la relation de TAFT - HAMMETT.

Cette étude a nécessité :

- le calcul des charges portées par les différents atomes de nos molécules ; ceci a été obtenu par une méthode inspirée de celle de FUKUI, méthode trop imprécise malheureusement pour nous permettre, par l'intermédiaire du calcul des énergies, d'obtenir une détermination "absolue" des constantes σ'_X.

- la connaissance de la géométrie de la molécule. Cette géométrie fait intervenir une rotation pour les substituants polyatomiques, où l'angle d'équilibre est dans ce cas déterminé par un calcul de minimisation de l'énergie d'interaction des dipôles correspondant aux différents groupements.

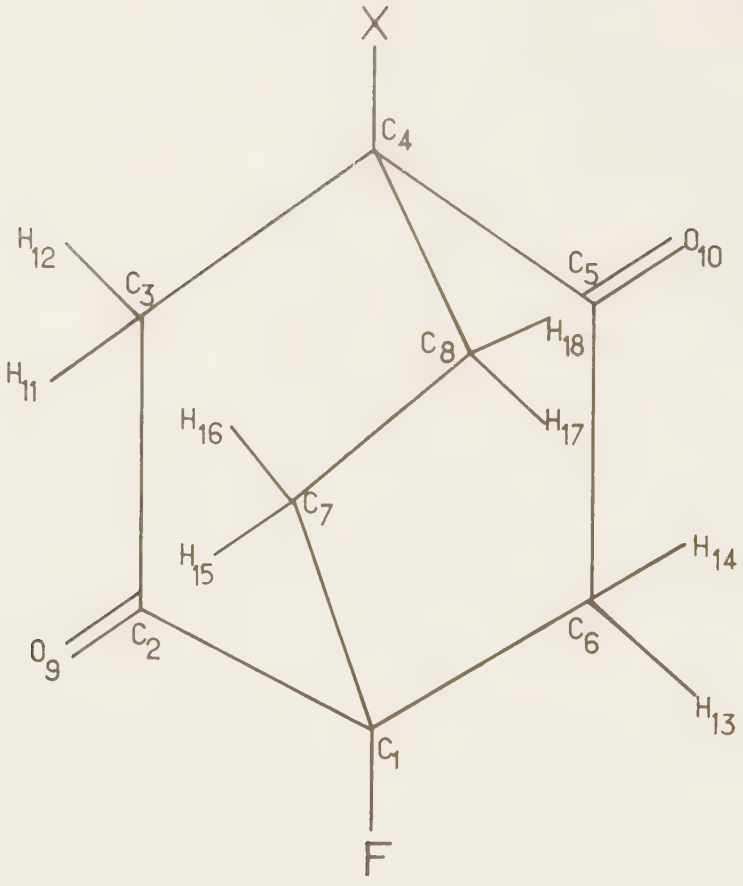
Ces différents résultats nous ont permis de calculer dans le cadre de la théorie de C.R. GUERILLOT le terme δE_s intervenant dans une relation de type TAFT (relation 32). Ce terme fait essentiellement appel à un calcul de moment d'inertie des molécules étudiées et dépend, par la même, des géométries précédemment déterminées.

Dans la dernière partie nous avons fait l'étude comparative des interprétations possibles de nos résultats à l'aide des relations de HAMMETT ou 32. Nous avons remarqué que la relation de HAMMETT ne s'applique pas aussi parfaitement à nos acides, que la relation 32 qui elle, fait intervenir les facteurs δE_s précédemment calculés.

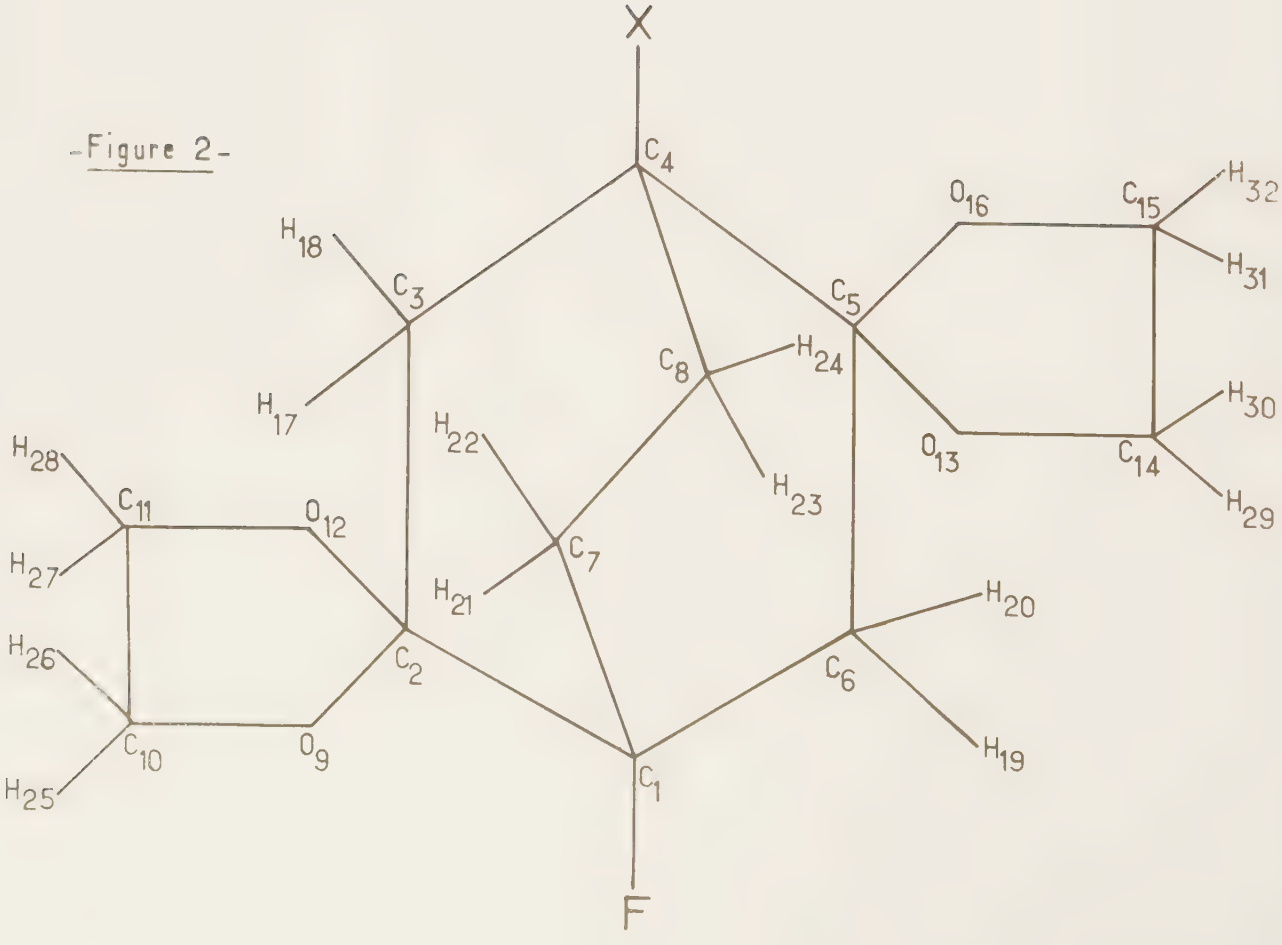
Si l'on revient à l'interprétation de l'influence de la substitution sur la réactivité, interprétation présentée en 1960 et 1962 par C.R. GUERILLOT, on peut admettre que sur les cinq hypothèses formulées, quatre avaient pu, de façons diverses, être contrôlées expérimentalement. La cinquième hypothèse, affirmant que la relation de HAMMETT serait vérifiée dès lors, ou bien, que tous les noyaux lourds seraient coplanaires, ou bien, que les centres de gravité du squelette, de la fonction et du substituant seraient colinéaires, n'était pas suffisamment contrôlée. En effet, si l'exactitude de la première proposition était bien confirmée, il n'en allait pas de même pour la seconde proposition. La vérification de la relation de HAMMETT par les dérivés 4-substitués de l'acide bicyclo(2,2,2)octane carboxylique aurait pu traduire une propriété particulière du noyau bicyclo(2,2,2)octane et non une conséquence de la colinéarité des centres de gravité.

Ce travail, établissant que la non colinéarité des centres de gravité entraîne la non vérification de la relation de HAMMETT et démontrant que l'évaluation du terme δE_s selon les formules proposées par C.R. GUERILLOT permet la vérification d'une relation de type TAFT, constitue un contrôle expérimental et nous permet d'affirmer que la condition de colinéarité est bien, à la fois nécessaire et suffisante.

-Figure 1-



-Figure 2-



BIBLIOGRAPHIE

(1) L.P. HAMMETT, J; Am. Chem. Soc., 1937, 59, 96.

(2) L.P. HAMMETT, Trans. Faraday Soc., 1937, 34, 156.

(3) L.P. HAMMETT, "Physical Organic Chemistry", Mac Graw-Hill, New-York, 1940, p. 184 à 228.

(4) H.H. JAFFE, Chem. Reviews, 1953, 53, 191.

(5) R.W. TAFT Jr., J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 2729.

(6) R.W. TAFT Jr., J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 3126.

(7) R.W. TAFT Jr., J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 4231.

(8) R.W. TAFT Jr., J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 4538.

(9) J.D. ROBERTS et W.T. MORELAND, J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 2167.

(10) H.H. JAFFE, J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 4621.

(11) F.J.L. SIXMA, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1953, 72, 673.

(12) D. PETERS, J. Chem. Soc., 1957, 2654.

(13) C.R. GUERILLOT, C.R. Acad. Sci., 1956, 242, 2565.

(14) C.R. GUERILLOT, C.R. Acad. Sci., 1956, 242, 2723.

(15) C.R. GUERILLOT, J. Chim. Phys., 1960, 1039.

(16) C.R. GUERILLOT, J. Chim. Phys., 1962, 109.

(17) J.D. ROBERTS, W.T. MORELAND et W. FRAZER, J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 637.

(18) M.A. MITZ, A.E. AXELROD et K. HOFMANN, J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 1231

(19) E. FOURNEAU et S. SABETAY, Bull. Soc. Chim. Fr., 1928, 43, 859 et 1929, 45, 834.

(20) C. CONTZEN-CROWET, Bull. Soc. Chim. Belg., 1926, 35, 165.

(21) P.C. GUHA, Ber., 1939, 72, 1359.

(22) "Organic Synthèses", John-Wiley and sons, New-York, 1953, vol.33 p. 62.

(23) T. WIELAND, W. SCHAFFER et E. BOKELMANN, Ann., 1951, 573, 99.
A. BOISSONNAS, Helv. Chim. Acta, 1951, 34, 874.

(24) F.W. BAKER, H.D. HOLTZ et L.M. STOCK, J. Org. Chem., 1963, 28, 514.

(25) H.D. HOLTZ et L.M. STOCK, J. Am. Chem. Soc., 1964, 86, 5183.

(26) J.C. SPEAKMAN, J. Chem. Soc., 1940, 855.

(27) J.S. McINTYRE,, Thèse, Cornell University (1962) N° d'ordre 62.59.89.

(28) M.L. LE HUEROU et C.R. GUERILLOT, C.R. Acad. Sci., 1964, 258, 2549.

(29) J.D. ROBERTS, E.A. McELHILL et R. AMSTRONG, J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, 2923.

(30) G.M. BRAUER, G. DURANY et H. ARGENTAR, J. Res. N.B.S. 1967, 71, 379.

(31) P.H. GRANTHAM, E.K. WEISBURGER et J.H. WEISBURGER, J. Org. Chem., 1961, 26, 1008.

(32) J.W. SMITH, "Electric Dipole Moments", Butterworths Scientific Publications, Londres, 1955.

(33) G. HEDESTRAND, Z. Phys. Chem., 1929, 2, 428.
C.A. GUGGENHEIM, Trans. Farad. Soc., 1949, 45, 714.
J.W. SMITH, Trans. Farad. Soc., 1950, 46, 394.

(34) R. HOFFMANN, J. Chem. Phys., 1963, 39, 1397.

(35) O. SINANOGLU, "Modern Quantum Chemistry", Academic Press New-York,1965, Chapitre III : Sigma Molecular Orbital Theory and Chemical Reactivity par K. FUKUI.

(36) D.C. FROST et C.A. McDOWELL, Proc. Roy. Soc., 1957, A241, 194.

(37) R. DAUDEL, "Structure électronique des molécules", Gauthier-Villars, Paris, 1962, p. 226.

(38) J. HINZE et H.H. JAFFE, J. Am. Chem. Soc., 1962, 84, 540.

(39) V. SCHOMACKER et D.P. STEVENSON, J. Am. Chem. Soc., 1941, 63, 37.

(40) Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions, The Chemical Society, London, 1958.

(41) H. LUDLOFF, Zeit. Phys., 1929, 57, 227.

(42) C.F. WILCOX et J.S. McINTYRE, J. Org. Chem., 1965, 30, 777.

(43) R.W. TAFT Jr et I.C. LEWIS, J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 2436 et 1959, 81, 5343.

(44) H. McDANIEL et H.C. BROWN, J. Org. Chem., 1958, 23, 420.

(45) S. SIEGEL et J.M. KOMARMY, J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 2547.

- *ANNEXE* -

- *VERS UNE REFORMULATION GENERALE DES METHODES "NAIVES"* -

I.- Cadre général

En se bornant aux interactions purement électrostatiques et en introduisant l'approximation dite des"coeurs invariants", l'hamiltonien moléculaire peut s'écrire :

$$\mathcal{H} = \sum_r \left\{ -\frac{1}{2M_r}\nabla_r^2 + \frac{1}{2}\sum_s{}' \frac{Z_r^\circ Z_s^\circ}{\rho_{rs}} \right\} + \sum_\eta \left\{ -\frac{1}{2}\nabla_\eta^2 + \frac{1}{2}\sum_{\eta'}{}' \frac{1}{\rho_{\eta\eta'}} \right\} - \sum_r \sum_\eta \frac{Z_r^\circ}{\rho_{r\eta}} \quad 1$$

où Z_r° est la charge du $r^{\text{ième}}$ coeur, M_r la masse du noyau correspondant et où les indices η se rapportant aux électrons.

L'introduction de l'approximation de BORN-OPPENHEIMER conduit à résoudre le problème pour une configuration spatiale particulière des coeurs, définie par la donnée d'un ensemble de vecteurs de position $\{\vec{\rho}_r^\circ\}$. Celà revient à chercher les solutions de :

$$H_{\{\vec{\rho}_r^\circ\}} = \mathcal{H} \sum_r \delta^3(\vec{\rho}_r - \vec{\rho}_r^\circ) \quad 2$$

soit

$$\mathcal{H}_{\{\vec{\rho}_r^\circ\}} = \sum_\eta \left\{ -\frac{1}{2}\nabla_\eta^2 - \sum_r \frac{Z_r^\circ}{\rho_{r\eta}} + \frac{1}{2}\sum_{\eta'}{}' \frac{1}{\rho_{\eta\eta'}} \right\} + \frac{1}{2}\sum_{r,s}{}' \frac{Z_r^\circ Z_s^\circ}{\rho_{rs}} \quad 3$$

Si l'on adopte pour base, dans l'espace des états monoélectroniques, un système de fonctions $\{|ri\rangle\}$, $|ri\rangle$ étant l'$i^{\text{ème}}$ fonction attachée au centre r, et que l'on cherche à construire des orbitales moléculaires $|\lambda\rangle$, de forme générale

$$|\lambda\rangle = \sum_{ri} C_\lambda^{ri} |ri\rangle \quad 4$$

et que l'on remarque que H est la somme d'un hamiltonien purement électronique $\mathcal{H}$ et d'un terme correspondant à la répulsion des coeurs, il est clair que les fonctions propres de $\mathcal{H}$ seront des combinaisons linéaires de déterminants de SLATER $|I\rangle$ construits sur les spinorbitales moléculaires $|\lambda, m_s(I)\rangle$.

Si l'on se réduit désormais à l'étude de l'état fondamental, il est possible, à l'aide du processus autocohérent, d'interpréter les $|\lambda\rangle$ comme les solutions propres de l'opérateur monoélectronique.

$$h^{SCF} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{r}^{occ} \frac{Z^\circ_r}{\rho_r} + \sum_{tk}\sum_{ul} P_{tk,ul}\left[(tkul/--) - \frac{1}{2}(-ul/tk-)\right] \qquad 5$$

avec

$$P_{tk,ul} = 2\sum_{\lambda} C_\lambda^{tk} C_\lambda^{ul} \qquad 6$$

Si l'on pose

$$g = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{r}\frac{Z^\circ_r}{\rho_r} + \frac{1}{2}\sum_{tk}\sum_{ul} P_{tk,ul}\left[(tkul/--) - \frac{1}{2}(-ul/tk-)\right] \qquad 7$$

l'énergie moléculaire, dans l'état fondamental et pour la géométrie considérée prend la forme

$$E = \sum_{r}\sum_{i\in r} Q_{ri}\langle ri|g|ri\rangle + \sum_{r}\sum_{i\in r}\sum_{i'\in r}{}' P_{ri,ri'}\langle ri|g|ri'\rangle \ \ldots$$
$$+\sum_{r}\sum_{s}{}'\sum_{i\in r}\sum_{j\in s} P_{ri,sj}\langle ri|g|sj\rangle \ \ldots.$$
$$+ \frac{1}{2}\sum_{r}\sum_{s}{}' \frac{Z^\circ_r Z^\circ_s}{R_{rs}} \qquad 8$$

avec les notations évidentes

$$Q_{ri} = P_{ri,ri} \quad \text{et} \quad R_{rs} = |\vec{\rho}_r - \vec{\rho}_s|$$

Nous admettrons maintenant que toute intégrale mettant en jeu plus de deux centres différents ou plus de deux orbitales atomiques différentes est nulle. De plus, nous introduirons les notations ci-dessous

$$G_{ri,ri'} = J_{ri,ri'} - \frac{1}{2}K_{ri,ri'}$$

et,pour $r \neq s$,

$$J_{ri,sj} - \frac{1}{2}K_{ri,sj} = L_{ri,sj} + \frac{1}{R_{ri,sj}}$$

$$J_{ri,sj} - 3K_{ri,sj} = M_{ri,sj} + \frac{1}{R_{ri,sj}}$$

ainsi que

$$\langle ri|\frac{Z^\circ_s}{\rho_s}|ri\rangle = V_s(ri,ri) + \frac{Z^\circ_s}{R_{s,ri}}$$

en notant

$$R_{s,ri} = |\vec{\rho}_s - \langle ri|\vec{\rho}|ri\rangle| \quad \text{et} \quad R_{ri,sj} = |\langle ri|\vec{\rho}|ri\rangle - \langle sj|\vec{\rho}|sj\rangle|$$

Posons maintenant

$$f^{\circ}_{ri} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z^{\circ}_r}{\rho_r} + \frac{1}{2}\sum_{i'\in r} Q^{\circ}_{ri'} G_{ri'} \quad ; \quad G_{ri} = J_{ri} - \frac{1}{2}K_{ri} \qquad 9$$

les Q° étant les charges portées par les orbitales atomiques dans l'état de valence considéré.

Et définissons

$$f_{ri} = f^{\circ}_{ri} - \frac{1}{2}\sum_{i'\in r} q_{ri'} G_{ri'} + \sum_t{}' \left[-V_t + \frac{1}{2}\sum_{k\in t} Q_{tk} L_{tk} \right] \qquad 10$$

avec $q_{ri} = Q^{\circ}_{ri} - Q_{ri}$

et $f^{\circ}_{ri}|ri\rangle = \varepsilon^{\circ}_{ri}|ri\rangle$ 11

puis en posant

$$W = \sum_r \sum_s{}' \left\{ \frac{1}{2}\frac{Z^{\circ}_r Z^{\circ}_s}{R_{r,s}} - \sum_{i\in r}\frac{Z^{\circ}_s Q_{ri}}{R_{s,ri}} + \frac{1}{2}\sum_{i\in r}\sum_{j\in s}\frac{Q_{ri} Q_{sj}}{R_{ri,sj}} \right\} \qquad 12$$

il vient

$$E = \sum_r \sum_{i\in r} Q_{ri}\alpha_{ri} + \sum_r \sum_{i\in r}\sum_{i'\in r}{}' P_{ri,ri'}\gamma_{ri,ri'} \cdots$$

$$+ \sum_r \sum_s{}' \sum_{i\in r}\sum_{j\in s} P_{ri,sj}\beta_{ri,sj} + W \qquad 13$$

avec

$$\alpha_{ri} = \langle ri| -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z^{\circ}_r}{\rho_r} + \frac{1}{2}\sum_{i'\in r} Q_{ri'} G_{ri'} + \sum_t{}' \left[-V_t + \frac{1}{2}\sum_{k\in t} \cdots \right.$$

$$\left. \cdots Q_{tk} L_{tk} \right] |ri\rangle \qquad 14$$

$$\gamma_{ri,ri'} = \frac{1}{4}\left\{ P_{ri,ri'}\left[3K_{ri,ri'} - J_{ri,ri'} \right] - q_{ri} I_{ri,ri'} - q_{ri'} I_{ri',ri} \right\} \qquad 15$$

$$\beta_{ri,sj} = \langle ri| -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z^{\circ}_r}{\rho_r} - \frac{Z^{\circ}_s}{\rho_s} |sj\rangle + \frac{1}{2}\left[Q_{ri} I_{ri,sj} + Q_{sj} I_{sj,ri} \right] \cdots$$

$$\cdots - \frac{1}{4} P_{ri,sj}\left[M_{ri,sj} + \frac{1}{R_{ri,sj}} \right] \qquad 16$$

où $I_{ri,sj} = (riri/risj)$

Il vient immédiatement

$$\alpha_{ri} = \langle ri|f_{ri}|ri\rangle = \varepsilon^{\circ}_{ri} - \frac{1}{2}\sum_{i'\in r} q_{ri'}G_{ri,ri'} + \sum_{t}\Big[-V_t(ri,ri) \quad \ldots + \frac{1}{2}\sum_{k\in t} Q_{tk}L_{tk,ri}\Big] \qquad 17$$

Le traitement des $\beta_{ri,sj}$ est plus délicat. Néanmoins, en remarquant que, pour $r \neq s$, on a

$$I_{risj} = \langle ri|J_{ri}|sj\rangle = 2\langle ri|G_{ri}|sj\rangle = 2\sum_{i'\in r}\langle ri|G_{ri'}|sj\rangle$$

$$\langle ri|\frac{Z^{\circ}_r}{\rho_r} + \frac{Z^{\circ}_s}{\rho_s}|sj\rangle = \langle ri|\sum_t \frac{Z^{\circ}_t}{\rho_t}|sj\rangle$$

$$Q_{ri} - \frac{1}{2}Q^{\circ}_{ri} = \frac{1}{2}Q^{\circ}_{ri} - q_{ri}$$

et $$-\frac{Z^{\circ}_r}{\rho_r} + \frac{1}{2}\sum_{i'\in r} Q^{\circ}_{ri'}G_{ri'} = f^{\circ}_{ri} + \frac{1}{2}\nabla^2$$

puis en admettant les approximations raisonnables

$$\Big[f^{\circ}_{ri} + \frac{1}{2}\nabla^2\Big]|ri\rangle = 2\,\varepsilon^{\circ}_{ri}|ri\rangle$$

et

$$\frac{1}{2}(Q_{ri} - q_{ri})\,I_{ri,sj} + \frac{1}{2}(Q_{sj} - q_{sj})\,I_{sjri} - \frac{1}{4}P_{ri,sj}\,M_{ri,sj} = 0$$

il vient finalement

$$\beta_{ri,sj} = \frac{3}{2}\langle ri|sj\rangle\,[\varepsilon^{\circ}_{ri} + \varepsilon^{\circ}_{sj}] - \frac{1}{4}\frac{P_{ri,sj}}{R_{ri,sj}} \qquad 18$$

Remarquons que les quantités L, M, V, auxquelles sont associées les opérateurs L, M, V, sont des quantités petites en valeur absolue et tendant rapidement vers zéro quand la distance $R_{r,s}$ s'accroît.

Les expressions 13, 17, 15 et 18 permettent donc respectivement l'évaluation de l'énergie moléculaire et des paramètres α, γ et β.

VU :
Le Président de la Thèse

D. PELTIER

VU :
Le Directeur de Thèse

C. GUERILLOT

VU et APPROUVE
RENNES, le 15 Décembre 1971
Le Directeur de l'U.E.R.
"Structure et Propriétés de la Matière",

D. GRANDJEAN

VU et PERMIS D'IMPRIMER N° 85A
RENNES, le 10 Janvier 1972
Le Président de l'Université de RENNES,

C. CHAMPAUD.